

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-312159

(43)Date of publication of application : 06.11.2003

---

(51)Int.Cl.

B41N 1/14  
G03F 7/00  
G03F 7/004  
G03F 7/11

---

(21)Application number : 2002-184872 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 25.06.2002 (72)Inventor : TASHIRO HIROSHI

---

(30)Priority

Priority number : 2002048053 Priority date : 25.02.2002 Priority country : JP

---

(54) LITHOGRAPHIC PRINTING MASTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithographic printing master which is mounted in a printer as it is without treating after its exposure and can be printed, and which has good on-press developability and improves a plate wear resistance including a hardness to stain in printing, and strengths of fine halftone dots and fine lines.

SOLUTION: The lithographic printing master comprises a hydrophilic layer, and an image forming layer sequentially provided on a waterresisting support. In this master, the hydrophilic layer contains a filler and a hydrophilic binder polymer. The image forming layer contains a microcapsule containing a hydrophobic substance and a photothermal conversion substance.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The original edition for lithography characterized by being the original edition for lithography which has a hydrophilic layer and an image formation layer on a waterproof base material at this order, and for a hydrophilic layer containing a filler and a hydrophilic binder polymer, and containing the microcapsule and light-and-heat conversion matter with which the image formation layer connoted the hydrophobic matter.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention has a hydrophilic layer and an image formation layer on a base material, and development is possible for it on a printing machine after exposure by the scan based on a digital signal, and it relates to the original edition for lithography which cannot carry out printing dirt easily due to high print durability.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally, the lithography version consists of the image section of the hydrophobicity (oleophilic) which crawls dampening water in a printing process and receives ink, and the non-image section of the hydrophilic property which receives dampening water. Such a lithography version was produced by carrying out dissolution removal of the photopolymer layer of the non-image section with a developer, after carrying out mask exposure of the PS plate which prepared the oleophilic photopolymer layer on the hydrophilic base material through a lith film conventionally.

[0003] It scans in recent years according to the image information which the digitization technique which uses a computer, and accumulates [ processes it and ] and outputs image information electronically spread [ image information ] widely, consequently had a directive high light like laser light digitized, and the computer toeplate (CPT) technique of performing direct image formation to the original edition for lithography through a lith film has been developed.

[0004] On the other hand, manufacture of the printing version by the conventional PS plate had the indispensable process which carries out dissolution removal of the non-image section after exposure, and the tail end process processed with the desensitization liquid containing the rinse which further usually rinses the printing version by which the development was carried out, or contains a surface active agent, gum arabic, a starch derivative, etc. was also required for it. Processing such wet [ additional ] is another technical problem to the conventional technique in which it is complicated and an improvement has been especially desired from consideration of the earth environment used as big concerns in recent years.

[0005] Therefore, the simplification, dry-type-izing, or process[ no ]-izing of processing has come to be strongly desired also compared with the former from a viewpoint of both further rationalization of such an environmental side and the process accompanying digitization of point \*\*. That is, the original edition for printing for the CPT systems which can be used without a wet process for printing as it is is desired after image recording.

[0006] There is an approach called the development on board which removes the non-image part of the original edition image formation layer for the printing versions by supplying dampening water and/or ink, equipping the cylinder of a printing machine with the original edition [ finishing / exposure ] for the printing versions, and rotating a cylinder to one of the approaches which loses down stream processing. That is, it is the method which equips a printing machine with as it is and which processing completes in the usual printing preparation process after exposing the original edition for the printing versions.

[0007] The lithography version which prepared the sensitization layer which distributed the thermoplastic hydrophobic polymer particle in the hydrophilic binder polymer on the hydrophilic base material for example, at Japanese JP,2938397,B as the original edition for lithography for CPT

suitable for such development on board is indicated. After carrying out infrared laser exposure, making this official report coalesce with heat (welding) and carrying out image formation of the thermoplastic hydrophobic polymer particle to it in this lithography version, a version is attached in the printing cylinder of a printing machine, and it is indicated by by supplying dampening water and/or ink that on-board development can be carried out.

[0008] Moreover, it is indicated by JP,2001-162961,A that the on-board development of the original edition for thermosensitive lithography which has the hydrophilic layer which contains the microcapsule which connotes a hydrophobic component, and a hydrophilic binder polymer, and performs image formation on a base material can be carried out.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the original edition for lithography by the conventional technique like the above of printing engine performance, such as the dirt hard and the thin small-omentum point in printing, and reinforcement of a thin line, was still in addition inadequate. The purpose of this invention is to solve this problem. That is, it has good on-board development nature, and is in offering the original edition for lithography with which print durability, such as the dirt hard and the thin small-omentum point in printing, and reinforcement of a thin line, was improved.

[0010]

[Means for Solving the Problem] this invention person resulted in a header and this invention wholeheartedly that it was effective in the target achievement to add a filler to a hydrophilic layer and to make a hydrophilic layer front face into a split face in the original edition for lithography of the lamination which has a hydrophilic layer and an image formation layer as a result of examination. That is, this invention is as follows.

[0011] 1. The original edition for lithography characterized by being the original edition for lithography which has hydrophilic layer and image formation layer on waterproof base material at this order, and for hydrophilic layer containing filler and hydrophilic binder polymer, and containing microcapsule and light-and-heat conversion matter with which image formation layer connoted hydrophobic matter.

[0012] 2. The original edition for lithography of said one publication characterized by filler containing inorganic substance.

[0013] 3. Said 1 to which said hydrophilic binder polymer is characterized by \*\*\*\*\* which is gelatin, or the original edition for lithography given in said 2.

[0014]

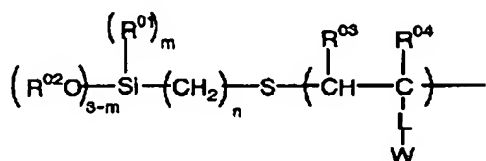
General formula (I)  $-\text{Si}(\text{R}^{10})_j(\text{OX})_{3-j}$  [0015]  $\text{R}^{10}$  expresses a hydrogen atom or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-12 among a formula (I).  $\text{X}$  expresses the aliphatic series radical of carbon numbers 1-12.  $j$  expresses 0, 1, or 2. 0 or 1 is expressed more preferably.

[0016] 4. Polymer Which Has Association with which at Least One Atom with which Said Hydrophilic Binder Polymer is Chosen from Metal Atom and Semimetal Atom was Connected through Oxygen Atom, This polymer and hydrogen bond The radical which can be formed The original edition for lithography given in either of said 1 to said 3 characterized by being complex with at least one organic polymer chosen from the organic polymer (B) which has a silane coupling radical at the end shown by the organic polymer (A) and the following general formula (II) which it has.

[0017]

[Formula 1]

一般式 (II)



[0018]  $\text{R}^{01}$ ,  $\text{R}^{02}$ ,  $\text{R}^{03}$ , and  $\text{R}^{04}$  express a hydrogen atom or the hydrocarbon group of carbon

numbers 1-8 independently among [type (II)], respectively, m expresses 0, 1, or 2, and n expresses the integer of 1-8. L expresses single bond or an organic connection radical, W expresses -NHCOR05, -CONH2, -CON (R05)2, -COR05, -OH, -CO2M, or -SO3M, R05 expresses the alkyl group of carbon numbers 1-8, and M expresses a hydrogen atom, alkali metal, alkaline earth metal, or ONIUMU here. ]

[0019] 5. The original edition for lithography given in either of said 1 to said 4 characterized by preparing surface graft hydrophilic-property layer with which high molecular compound which has hydrophilic functional group is combined chemically in said hydrophilic layer front face.

[0020] 6. The original edition for lithography of said five publications characterized by being straight chain-like high molecular compound which high molecular compound which has said hydrophilic functional group has combined with hydrophilic layer at end of this high-molecular-compound chain through other high molecular compounds for association chemically combined with direct or hydrophilic-property layer.

[0021] 7. The original edition for lithography given in either of said 1 to said 6 characterized by polymer containing association with which at least one atom chosen from said metal atom and semimetal atom was connected through oxygen atom being polymer obtained according to hydrolysis polycondensation of at least one sort of compounds shown by following general formula (III).

[0022] General formula (III) (R0) kM0 (Y) Z-k [0023] R0 expresses a hydrogen atom, a hydrocarbon group, or a heterocycle radical among [general formula (III)], Y expresses a reactant radical, M0 expresses the metal or semimetal of 3 - 6 \*\*, z expresses the valence of M0, and k expresses 0, 1, 2, 3, or 4. However, z-k is two or more. ]

[0024]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained to a detail.

The hydrophilic layer of [hydrophilic layer] this invention is the hardening film of water-insoluble nature at the real target which hardens the hydrophilic binder polymer which distributed or dissolved the filler, and is obtained. This hydrophilic layer may contain a cross linking agent (or curing agent) and other polymers if needed. In the hydrophilic layer of this invention, at least one sort of fillers contain. As this filler, any, such as an inorganic filler, an organic filler, and an inorganic-organic compound filler, are sufficient, and two or more of sorts of these may be mixed and used. It is the filler which contains an inorganic substance preferably.

[0025] As an inorganic filler, a metal and metallic compounds, for example, an oxide, a multiple oxide, A hydroxide, a carbonate, a sulfate, a silicate, phosphate, a nitride, carbide, sulfides, at least two or more sorts of these compound ghosts, etc. are mentioned. Specifically Glass, a zinc oxide, an alumina, oxidization zircon, tin oxide, potassium titanate, Strontium titanate, boric acid aluminum, a magnesium oxide, magnesium borate, An aluminum hydroxide, a magnesium hydroxide, a calcium hydroxide, hydroxylation titanium, Basic magnesium sulfate, a calcium carbonate, a magnesium carbonate, a calcium sulfate, Magnesium sulfate, a calcium silicate, a magnesium silicate, calcium phosphate, silicon nitride, titanium nitride, nitriding aluminum, silicon carbide, titanium carbide, zinc sulfide, at least two or more sorts of these compound ghosts, etc. are mentioned. Preferably, glass, an alumina, potassium titanate, strontium titanate, boric acid aluminum, a magnesium oxide, a calcium carbonate, a magnesium carbonate, a calcium silicate, a magnesium silicate, calcium phosphate, a calcium sulfate, etc. are mentioned.

[0026] As an organic filler, a synthetic-resin particle, a naturally-occurring-polymers particle, etc. are mentioned, for example, it is resin particles, such as acrylic resin, polyethylene, polypropylene, polyethylene oxide, polypropylene oxide, polyethyleneimine, polystyrene, polyurethane, poly urea, polyester, a polyamide, polyimide, carboxymethyl cel RORUSU, gelatin, starch, a chitin, and chitosan, preferably, and resin particles, such as acrylic resin, polyethylene, polypropylene, and polystyrene, are mentioned more preferably.

[0027] As an inorganic-organic compound filler, the compound ghost of the above-mentioned organic filler and an inorganic filler is mentioned, for example. As an inorganic filler Metal fine particles and the particle of metallic compounds (for example, an oxide, a nitride, a sulfide, carbide, these compound ghosts, etc.) are mentioned. It is an oxide, a sulfide, etc. preferably and particles,

such as glass, SiO<sub>2</sub>, ZnO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and ZrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnS, CuS, are mentioned more preferably. [0028] As for the magnitude of a filler, it is desirable that mean particle diameter is 0.01-50 micrometers, and mean particle diameter is [ 0.03-20 micrometers of mean particle diameter ] 0.05-10 micrometers still more preferably more preferably. By considering as within the limits of these, the effectiveness of above-mentioned this invention is discovered more effectively.

[0029] the mixing ratio (mass ratio) of a hydrophilic binder polymer and all filler components -- as a binder polymer / all fillers -- desirable -- 80 / 20 - 5/95 -- more -- desirable -- 70 / 30 - 5/95 -- it is 60 / 40 - 5/95 still more preferably.

[0030] Next, the hydrophilic binder polymer with which the hydrophilic layer of this invention is presented is explained. Although the hydrophilic binder polymer of this invention can use a well-known thing suitably, following (1) and (2) are especially mentioned as a desirable mode.

[0031] (1) What uses gelatin as a principal component (a "gelatin system binder" may be called hereafter).

[0032] (2) The polymer which has association with which at least one atom chosen from a metal atom and a semimetal atom was connected through the oxygen atom, What uses as a principal component a compound polymer with at least one organic polymer chosen from the group which becomes the end shown by this polymer, the organic polymer (A) which has the radical which can form hydrogen bond, and the above-mentioned general formula (II) from the organic polymer (B) which has a silane coupling radical (hereafter) "An inorganic-organic compound polymer system binder" may be called.

[0033] Hereafter, (1) and (2) are explained to a detail.

[0034] (1) "gelatin system binder"

With this gelatin system binder, gelatin is used as a hydrophilic binder polymer. By using gelatin, distribution of the distributed object for hydrophilic layers becomes easy, and the homogeneity dispersibility of the filler with which this invention is presented becomes good.

[0035] The gelatin with which this invention is presented is a kind of derived protein, and it will not be limited especially if called the gelatin manufactured from a collagen. Preferably, light color, transparency, tasteless, and an odorless appearance are shown. Furthermore, physical properties, such as viscosity when the gelatin for photographic emulsions considers as a water solution, and jelly strength of gel, are more desirable from being within fixed limits.

[0036] Moreover, according to concomitant use of a gelatin hardenability compound, a hydrophilic layer is hardened and a water resisting property will become good.

[0037] As a gelatin hardenability compound, a well-known compound can be used conventionally. For example, T.H.James "The Theory of the Photographic Process" Chapter 2 Section III, Macmillan Publishing Co.Inc. (1977 annual publications), research disclosure magazine It is indicated by No.17643, P26, etc. (December, 1970 issue). The activity olefin compound which has preferably two or more double bonds which carried out contiguity association of the dialdehydes of succinic aldehyde, glutaraldehyde, and an AJIPO aldehyde, diketones (for example, 2, 3-butanedione, 2,5-hexanedione, the 3-hexene -2, 5-dione, 1, 2-cyclopentane dione, etc.), and the electron withdrawing group is mentioned.

[0038] A gelatin hardenability compound is a compound which contains still more preferably the double bond radical shown by the general formula (V) in [ two or more ] a molecule.

[0039] General formula (V) CH<sub>2</sub>=CH-W0-[0040] W0 expresses -SO<sub>2</sub>-, -OSO<sub>2</sub>-, -CONR<sub>35</sub>-, or -SO<sub>2</sub>NR<sub>35</sub>- among a formula (V). However, R<sub>35</sub> expresses a hydrogen atom or the aliphatic series radical of carbon numbers 1-8.

[0041] In a formula (V), R<sub>35</sub> expresses the alkyl groups (for example, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, a methylol radical, 2-chloro ethyl group, 2-hydroxyethyl radical, 2-hydroxypropyl radical, 2-carboxy ethyl group, 3-methoxy propyl group, etc.) by which a hydrogen atom or carbon numbers 1-6 may be permuted, and W0 expresses -SO<sub>2</sub>- preferably.

[0042] Specifically, resorcinol screw (vinyl sulfonate), 4, 6-bis(vinyl sulfonyl)-meta xylene, bis (vinyl sulfonyl alkyl) ether or amine, 1 and 3, 5-tris (vinyl sulfonyl) hexahydro-s-triazine, 1 and 3, 5-thoria chestnut roil hexahydro-s-triazine, JIAKURIRU amide, 1, 3-bis(acryloyl) urea, N, and N'-bismaleimide is mentioned.

[0043] A gelatin hardenability compound has desirable 0.5 - 20 mass section to the gelatin 100 mass

section. It is 0.8 - 10 mass section more preferably. Film reinforcement is held, and while the hydrophilic layer obtained within the limits of this shows the outstanding water resisting property, it does not carry out sparse damage of the hydrophilic property.

[0044] Furthermore, as for the gelatin system binder of this invention, it is desirable to contain the hydrophilic resin (for "hydrophilic resin (C)" to be called hereafter) which denaturalized by the silyl functional group which consists of a specific substituent as other polymers. The hydrophilic resin which denaturalized as desirable hydrophilic resin (C) by the silyl functional group shown by the following general formula (I) is mentioned.

[0045]

General formula (I)  $-\text{Si}(\text{R}_{10})_j(\text{OX})_{3-j}$  [0046]  $\text{R}_{10}$  expresses a hydrogen atom or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-12 among a formula (I). X expresses the aliphatic series radical of carbon numbers 1-12. j expresses 0, 1, or 2. 0 or 1 is expressed more preferably.

[0047] As a desirable hydrocarbon group which  $\text{R}_{10}$  shows in a formula (I) the alkyl group (for example, a methyl group and an ethyl group --) by which carbon numbers 1-12 may be permuted A propyl group, butyl, a pentyl radical, a hexyl group, a heptyl radical, an octyl radical, A nonyl radical, a decyl group, the dodecyl, 2-hydroxyethyl radical, 2-methoxy ethyl group, 2-cyano ethyl group, 2-ethoxyethyl radical, 3, 6-dioxo heptyl radical, 3-sulfopropyl radical, 2-carboxy ethyl group, 2-methoxy carbonyl ethyl radical, 3-chloropropyl radical, 3-BUROMO propyl group, 2, 3-dihydroxy propyl group, alkenyl radicals (for example, a propenyl radical --) by which carbon numbers 3-12 may be permuted, such as a TORIFUORO ethyl group A butenyl group, a pentenyl radical, a hexenyl radical, a heptenyl radical, an octenyl group, Aalkyl radicals by which carbon numbers 7-12 may be permuted, such as a NONENIRU radical and a decenyl radical for example, benzyl, a phenethyl radical, 3-phenylpropyl radical, and chloro benzyl -- BUROMO benzyl, a methylbenzyl radical, ethyl benzyl, a methoxybenzyl radical, A dimethylbenzyl radical, dimethoxy benzyl, carboxy benzyl, etc., the alicyclic radical (for example, a cyclopentyl group --) by which carbon numbers 5-8 may be permuted A cyclohexyl radical, 2-cyclohexyl ethyl group, 2-cyclopentyl ethyl group, etc., the aromatic series radical (for example, a phenyl group and a naphthyl group --) by which carbon numbers 6-12 may be permuted A tolyl group, a xylyl group, a propyl phenyl group, a buthylphenyl radical, an octyl phenyl group, A dodecyl phenyl group, a methoxyphenyl radical, an ethoxy phenyl group, a butoxy phenyl group, A decyloxy phenyl group, a chlorophenyl radical, a dichlorophenyl radical, A BUROMO phenyl group, a cyanophenyl radical, an acetyl phenyl group, a methoxycarbonyl phenyl group, an ethoxycarbonyl phenyl group, a butoxycarbonyl phenyl group, an acetamide phenyl group, a PUROPIO amide phenyl group, a carboxyphenyl radical, a sulfophenyl radical, a carboxy methylphenyl radical, etc. -- etc. -- it is mentioned.

[0048] X in a formula (I) expresses the aliphatic series radical of carbon numbers 1-12. the alkyl group (for example, a methyl group --) by which carbon numbers 1-8 may be permuted preferably An ethyl group, a propyl group, butyl, a pentyl radical, a hexyl group, a heptyl radical, An OKUTERU radical, 2-methoxy ethyl group, 2-ethoxyethyl radical, 3-methoxy propyl group, alkenyl radicals (for example, a propyl group --) by which carbon numbers 3-8 may be permuted, such as 3, 6-dioxa PEPUCHIRU radical, and 2-oxo-butyl A butenyl group, a pentenyl radical, a hexenyl radical, a heptenyl radical, an octenyl group, etc., the aralkyl radical (for example, benzyl --) by which carbon numbers 7-12 may be permuted A phenethyl radical, 3-phenylpropyl radical, chloro benzyl, BUROMO benzyl, Alicyclic radicals (for example, a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, a cycloheptyl radical, a cyclo octyl radical, etc.) by which carbon numbers 5-8 may be permuted, such as a methylbenzyl radical, ethyl benzyl, a methoxybenzyl radical, a dimethylbenzyl radical, and dimethoxy benzyl, are mentioned. As a more desirable aliphatic series radical of X, the alkyl group by which carbon numbers 1-4 may be permuted is mentioned.

[0049] The organic polymer containing the silyl functionality radical shown by the general formula (I) is compoundable by the well-known approach. For example, according to an approach given in composition of a reactant polymer, "application" CMC Co., Ltd. \*\* (1989), JP,46-30711,B, JP,5-32931,A, etc., it is easily obtained by denaturalizing the hydroxy group in a polymer on a silyl functionality radical. As hydroxy group content resin, any of naturally-occurring polymers, a semi-synthetic polymer, and synthetic macromolecule are sufficient. Specifically "Water soluble polymer and collection of moisture powder type resin synthesis engineering data" KEIKAI publication \*\*\*\*



edited by the KEIKAI publication section (1981), Application of new and a water-soluble polymer, and Shinji Nagatomo "commercial-scene" CMC Co., Ltd. \*\* (1988), The thing of a publication is mentioned to "development of functional cellulose" CMC Co., Ltd. \*\* (1985), Kotake best male editorial-supervision "19th volume:naturally-occurring-polymers compound I of large organic chemistry" Asakura Publishing (1960), etc.

[0050] as the macromolecule of nature and a semisynthesis -- a cellulose and a cellulosic (cellulose ester; -- a cellulose nitrate --) A sulfuric-acid cellulose, cellulose acetate, cellulose propionate, a succinic-acid cellulose, A butanoic acid cellulose, an acetic-acid succinic-acid cellulose, a cellulose acetate butyrate, cellulose acetate phthalate, etc., Cellulose ether; Methyl cellulose, ethyl cellulose, cyanoethyl cellulose, A carboxymethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, hydroxypropylcellulose, Ethyl hydroxyethyl cellulose, the hydroxypropyl methylcellulose, starches, such as carboxymethyl hydroxyethyl cellulose, and the derivative of starch (an oxidized starch --) Esterification starches; A nitric acid, a sulfuric acid, a phosphoric acid, an acetic acid, a propionic acid, Esterification objects, such as butanoic acid and a succinic acid, and etherification starches; Methylation, Derivatives, such as ethylation, cyanoethylation, hydroxyalkyl-izing, and carboxymethyl-izing, An alginic acid, pectin, a carrageenan, tamarind gum, natural gums (gum arabic, guar gum, locust bean gum, tolan gun TOGAMU, xanthan gum, etc.), a pullulan, a dextran, casein, gelatin, a chitin, chitosan, etc. are mentioned.

[0051] As synthetic macromolecule, for example Polyvinyl alcohol, a polyalkylene glycol [polyethylene glycol, ], such as a polypropylene glycol and a copolymer (ethylene glycol/propylene glycol), As the polymer of the acrylic ester containing an allyl alcohol copolymer, an acrylic-acid copolymer, a methacrylic-acid copolymer, and at least one sort of hydroxy groups, or methacrylic ester, or a copolymer [ester interchange radical For example, 2-hydroxyethyl radical, 3-hydroxypropyl radical, 2, 3-dihydroxy propyl group, A 3-hydroxy-2-hydroxymethyl-2-methylpropyl radical, 3-hydroxy - 2 and 2-JI (hydroxymethyl) propyl group, As the polymer of N-substitution product of the acrylamide containing at least one sort of ] and hydroxy groups, such as a polyoxyethylene radical and a polyoxypropylene radical, or methacrylamide, or a copolymer [N-substituent for example, -- mono--- the methylol -- a radical -- two - hydroxyethyl -- a radical -- three - hydroxypropyl -- a radical -- one -- one - a screw (hydroxymethyl) -- an ethyl group -- two -- three -- four -- five -- six - pentahydroxy -- pentyl -- a radical -- etc. -- ] -- etc. -- mentioning -- having . However, as synthetic macromolecule, if at least one hydroxy group is contained in the side-chain substituent of a repeat unit, it will not be limited especially.

[0052] the weight average molecular weight of hydrophilic resin (C) -- desirable -- 103-106 -- it is  $5 \times 10^3$  to  $4 \times 10^5$  more preferably. as the unit component for which the content of the silyl functionality radical in hydrophilic resin (C) has a silyl functionality radical -- usually -- 0.01 - 50-mol% -- desirable -- 0.1 - 20-mol% -- it is 0.2 - 15-mol% still more preferably. When hydrophilic resin (C) is a polysaccharide and protein, a unit component points out the configuration monosaccharide and amino acid. However, these unit component may have two or more silyl functionality radicals.

[0053] This functionality radical may be coupled directly with the end of the side chain in the repeat unit of a polymer, or a polymer principal chain, and may be combined through a connection radical. It is here. as this connection radical, although which joint radical is sufficient, it mentions concretely, for example -- then, -O- and -CR31R32- [ -- even when R31 and R32 are the same -- you may differ -- an each hydrogen atom and a halogen atom (a fluorine atom --) - OH radicals, such as a chlorine atom and a bromine atom, a cyano group, and an alkyl group (a methyl group --) An ethyl group, 2-chloro ethyl group, 2-hydroxyethyl radical, a propyl group, ] showing aralkyl radicals (benzyl, phenethyl radical, etc.), such as butyl, a phenyl group, etc., - S- and -NR33- [ -- here -- R33 -- as a hydrogen atom or a hydrocarbon-group {hydrocarbon group -- concrete -- the hydrocarbon group (for example, a methyl group --) of carbon numbers 1-8 An ethyl group, a propyl group, butyl, a hexyl group, 2-methoxy ethyl group, 2-chloro ethyl group, 2-cyano ethyl group, benzyl, a methylbenzyl radical, ] showing} to which a phenethyl radical, a phenyl group, a tolyl group, a chlorophenyl radical, a methoxyphenyl radical, etc. are mentioned, - CO-, -COO-, -OCO-, -CONR33-, -SO2NR33-, - Independent or a connection radical constituted by these two or more combination of joint radicals, such as SO2-, -NHCONH-, -NHCOO-, -NHSO2-, -CONHCOO-, and -CONHCONH-,

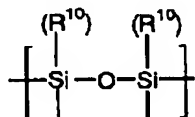
etc. is mentioned.

[0054] The hydrophilic resin (C) containing the silyl functionality radical shown by the above-mentioned general formula (I) may be used independently, and may use two or more sorts together. By using these hydrophilic resin (C), siloxane association which is shown by the process of stoving after forming a paint film, and is easily shown by the formula (IV) by the condensation reaction of a  $[-\text{Si}(\text{R}^{10})_j(\text{OX})_{3-j}]$  radical is formed, the cross-linking injury cause between resin and the film are hardened, and the film reinforcement of a hydrophilic layer is fully held. While the front face of the image formation layer (upper layer) of this invention and a hydrophilic layer is fully a hydrophilic property, it becomes very good [adhesion].

[0055]

[Formula 2]

一般式 (IV)



[0056] Furthermore, in the hydrophilic layer using a gelatin system binder, it is desirable to use together an inorganic pigment ultrafine particle with a mean particle diameter of 5-50nm. As this colloid inorganic pigment ultrafine particle, a well-known compound is mentioned conventionally. Preferably, they are a silica sol, alumina sol, titanium oxide, a magnesium oxide, and a magnesium carbonate. They are a silica sol and/or alumina sol more preferably.

[0057] Moreover, in this invention, 40-70 pairs of abundance of a filler and an inorganic pigment ultrafine particle is the mass ratios of 60-30, and is 45-60 to 55 to 40 mass ratio preferably. While the film reinforcement of a hydrophilic layer is fully held by adjusting an operating rate within the limits of this, the water retention and print durability as a printing version will become good.

[0058] In addition, in the hydrophilic layer using a gelatin system binder, in order to raise film reinforcement more, a cross linking agent may be added. As a cross linking agent, the compound usually used as a cross linking agent can be mentioned. Specifically, the compound indicated by the volume "a cross linking agent handbook" aforementioned Shinzo Yamashita and for Tousuke Kaneko and the edited by etc. Society of Polymer Science, Japan "a giant-molecule data handbook and a basic volume" can be used.

[0059] for example, an ammonium chloride, a metal ion, organic peroxide, and a polyisocyanate system compound (for example, toluylene diisocyanate --) Diphenylmethane diisocyanate, triphenylmethane color triisocyanate, Polymethylene phenyl isocyanate, hexamethylene diisocyanate, Polyol system compounds, such as isophorone diisocyanate and macromolecule polyisocyanate for example, 1,4-butanediol and a polyoxypropylene glycol -- Polyoxy ethylene glycol, 1 and 1, 1-trimethylol propane, etc., a polyamine system compound (for example, ethylenediamine and gamma-hydroxypropyl-ized ethylenediamine --) A phenylenediamine, a hexamethylenediamine, N-aminoethyl piperazine, The Pori epoxy group content compounds, such as denaturation aliphatic series polyamine, and an epoxy resin for example, Kakiuchi \*\*\*\*\* "new epoxy resin" Shokodo (1985 annual publications) -- The compounds indicated by work "epoxy resin" Nikkan Kogyo Shimbun (1969 annual publications) edited by Kuniyuki Hashimoto etc. Melamine resin (for example, the compounds indicated by work "urea melamine resin" Nikkan Kogyo Shimbun (1969 annual publications) edited by Ichiro Miwa and Hideo Matsunaga etc.), The Pori (meta) chestnut rate system compound (for example, the compounds indicated by the "oligomer" storytelling woods (1976 annual publications) edited by big river HARASHIN, Takeo Saegusa, and Toshinobu Higashimura, the Eizo Omori "functional acrylic resin" techno system (1985 annual publications), etc.) is mentioned.

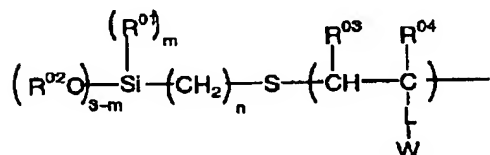
[0060] Moreover, in the hydrophilic layer using the gelatin system binder of this invention, in order to make good spreading nature of a hydrophilic layer spreading distribution object, various additives, such as a buffer for adjusting an interface modifier (\*\*\*\* agent), a defoaming agent, and Film pH, may be used together.

[0061] As for the thickness of the hydrophilic layer using the gelatin system binder in this invention, it is desirable for the coverage (after desiccation) of the hydrophilic layer constituent per two to show

[0062] (2) "inorganic - Organic compound polymer system binder"

[0063]

一般式 (II)



[0065] "the complex of a metal (half) content polymer and an organic polymer" is used for the semantics containing the sol-like matter and the gel matter. (half) a metal content polymer shows the polymer which mainly contains association which consists of "an oxygen atom-metal atom or a semimetal atom-oxygen atom." here, the metal (half) content polymer may contain both the metal atom and the semimetal atom. Preferably, they are a polymer only containing a semimetal atom, and a polymer containing a semimetal atom and a metal atom.

[0067] General formula (III) (R0) kM0 (Y) Z-k [0068] R0 expresses a hydrogen atom, a hydrocarbon group, or a heterocycle radical among [general formula (III), Y expresses a reactant radical, M0 expresses the metal or semimetal of 3 - 6 \*\*, z expresses the valence of M0, and k expresses 0, 1, 2, 3, or 4. However, z-k is two or more.]

combining independent or two sorts or more.  
[0070] the metallic compounds shown by the general formula (III) below (a half) are explained in detail. the alkyl group of the shape of a straight chain by which R<sup>0</sup> in a general formula (III) is desirable, and carbon numbers 1-12 may be permuted, and the letter of branching -- {-- for example A methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, a pentyl radical, a hexyl group, a heptyl radical, an octyl radical, a nonyl radical, a decyl group, dodecyl, etc.; as a radical which may be permuted by these radicals A halogen atom (a chlorine atom, a fluorine atom, bromine atom), a hydroxy group, a thiol group, a carboxy group, a sulfonic group, a cyano group, an epoxy group, a -OR' radical (R') A hydrocarbon group, for example, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, A hexyl group, a heptyl radical, an octyl radical, a decyl group, a propenyl radical, a butenyl group, A hexenyl radical, an octenyl group, 2-hydroxyethyl radical, 3-chloropropyl radical, 2-cyano ethyl group, N, and N-dimethylaminoethyl radical, 2-BUOMO ethyl group, A 2-(2-methoxy ethyl) oxy-ethyl group, 2-methoxy carbonylethyl radical, The -OCOR' radical which shows 3-carboxy propyl group, benzyl, etc., a -COOR' radical, a -COR' radical, -N (R ") (R'') (R'') the same contents as a hydrogen atom or said R' -- expressing -- each -- it may be the same or you may differ -- a -

NHCONHR' radical, a -NHCOOR' radical, three -Si (R'), and -CONHR" -- a radical, a -NHCOR' radical, etc. are mentioned. two or more permutations of these substituents may be carried out into an alkyl group --} and [0071] The alkenyl radical of the shape of a straight chain by which carbon numbers 2-12 may be permuted, and the letter of branching (For example, as radicals permuted by these radicals, such as a vinyl group, a propenyl radical, a butenyl group, a pentenyl radical, a hexenyl radical, an octenyl group, a decenyl radical, and a dodecenyl radical) Two or more permutations of the thing of the same contents as the radical permuted by said alkyl group may be mentioned and carried out. the aralkyl radical (for example, benzyl --) by which carbon numbers 7-14 may be permuted A phenethyl radical, 3-phenylpropyl radical, a naphthyl methyl group, 2-naphthyl ethyl group, etc.; as a radical permuted by these radicals Two or more permutations of the thing of the same contents as the radical permuted by said alkyl group may be mentioned and carried out. the alicyclic radical (for example, a cyclopentyl group --) by which carbon numbers 5-10 may be permuted As radicals permuted by these radicals, such as a cyclohexyl radical, 2-cyclohexyl ethyl group, 2-cyclopentyl ethyl group, a norbornyl group, and an adamantyl radical The aryl group by which the good carbon numbers 6-12 may be permuted even if two or more permutations of the thing of the same contents as the substituent of said alkyl group are mentioned and carried out (for example, by the phenyl group and the naphthyl group) Even if two or more permutations of the thing of the same contents as the radical permuted by said alkyl group as a substituent are mentioned and carried out, it is good [0072]. Or the heterocycle radical (for example, as heterocycle, it is a pyran ring, a furan ring, a thiophene ring, a morpholine ring, a pyrrole ring, a thiazole ring, an oxazole ring, a pyridine ring, a piperidine ring, a pyrrolidone ring, a benzothiazole ring, a benzooxazole ring, a quinoline ring, a tetrahydrofuran ring, etc., and a substituent may be contained.) containing at least one sort of atoms chosen from a nitrogen atom, an oxygen atom, and a sulfur atom which may condense the ring as a substituent, the thing of the same contents as the substituent in said alkyl group is mentioned, and carries out two or more permutations -- you may have -- it expresses.

[0073] The reactant radical Y expresses a hydroxy group, a halogen atom (a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, or an iodine atom is expressed), 11 -OR, 12 -OCOR(s), -CH (COR13) (COR14) radical, -CH (COR13) (COOR14) radical, or -N (R15) (R16) radical preferably.

[0074] - The aliphatic series radical by which, as for R11, carbon numbers 1-10 may be permuted in 11 OR for example, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, and a pentyl radical -- A hexyl group, a heptyl radical, an octyl radical, a nonyl radical, a decyl group, a propenyl radical, A butenyl group, a heptenyl radical, a hexenyl radical, an octenyl group, a decenyl radical, 2-hydroxyethyl radical, 2-hydroxypropyl radical, 2-methoxy ethyl group, 2-(methoxy ethyloxy) ethyl group, 2-(N and N-diethylamino) ethyl group, 2-methoxy propyl group, 2-cyano ethyl group, 3-methyloxy propyl group, 2-chloro ethyl group, a cyclohexyl radical, a cyclopentyl group, a cyclo octyl radical, a chloro cyclohexyl radical, a methoxy cyclohexyl radical, benzyl, a phenethyl radical, dimethoxy benzyl, a methylbenzyl radical, BUOMO benzyl, etc. mention -- having -- it expresses.

[0075] - In 12 OCOR(s), R12 expresses the aromatic series radical (as an aromatic series radical, the same thing is mentioned with having illustrated by the aryl group in said R0) by which the same aliphatic series radical as R11 or carbon numbers 6-12 may be permuted.

[0076] - In CH (COR13) (COR14) radical and -CH (COR13) (COOR14) radical R13 -- the alkyl group (for example, a methyl group and an ethyl group --) of carbon numbers 1-4 aryl groups (for example, a phenyl group and a tolyl group --), such as a propyl group and butyl A xylyl group etc. is expressed. R14 The alkyl group of carbon numbers 1-6 for example, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, and a pentyl radical -- aralkyl radicals (for example, benzyl --) of carbon numbers 7-12, such as a hexyl group A phenethyl radical, a phenylpropyl radical, a methylbenzyl radical, a methoxybenzyl radical, Aryl groups (for example, a phenyl group, a tolyl group, a xylyl group, a mesityl radical, a methoxyphenyl radical, a chlorophenyl radical, a carboxyphenyl radical, a diethoxy phenyl group, etc.), such as carboxy benzyl and chloro benzyl, are expressed.

[0077] moreover, in -N (R15) (R16) radical, R15 and R16 may be mutually the same, or may differ from each other, and express each and the aliphatic series radical (for example, the thing of the same contents as R11 of the 11 aforementioned -OR is mentioned) by which a hydrogen atom or carbon numbers 1-10 may be permuted preferably. Total of the carbon number of R15 and R16 is less than 12 pieces more preferably.

[0078] (half) a metal M0 is desirable and transition metals, a rare earth metal, a periodic-table III-V group's metal, or semimetal is mentioned. aluminum, Si, Sn, germanium, Ti, Zr, etc. are mentioned more preferably, and aluminum, Si, Sn, Ti, Zr, etc. are mentioned still more preferably. Especially Si is desirable.

[0079] as an example of the metallic compounds shown by the general formula (III) (a half), although the following are mentioned, it is not limited to this.

[0080] Methyltrichlorosilane, methyl tribrom silane, methyl trimetoxysilane, Methyl triethoxysilane, a methyl triisopropoxy silane, MECHIRUTORI t-butoxysilane, Ethyl trichlorosilane, ethyl tribrom silane, ethyltrimethoxysilane, Ethyltriethoxysilane, an ethyl triisopropoxy silane, ECHIRUTORI t-butoxysilane, n-propyl trichlorosilane, n-propyl tribrom silane, n-propyltrimethoxysilane, n-propyl triethoxysilane, n-propyl triisopropoxy silane, n-pro PIRUTORI t-butoxysilane, n-hexyl trichlorosilane, n-hexyl tribrom silane, n-hexyl trimethoxysilane, To n-hexyl triethoxysilane and n-, a KISHIRU triisopropoxy silane, n-HEKISHIRUTORI t-butoxysilane, n-decyltrichlorosilane, n-decyltribromsilane, n-decyltrimetoxysilane, n-decyltriethoxysilane, n-DESHIRU triisopropoxy silane, n-DESHIRUTORI t-butoxysilane, n-octadecyltrichlor silane, n-octadecyl tribrom silane, n-octadecyltrimethoxysilane, n-octadecyl triethoxysilane, n-octadecyl triisopropoxy silane, n-OKUTADESHIRUTORI t-butoxysilane, Phenyl trichlorosilane, phenyl tribrom silane, phenyltrimethoxysilane, phenyltriethoxysilane, a phenyl triisopropoxy silane, FENIRUTORI t-butoxysilane, [0081] A tetra-KURORU silane, a tetra-bromine silane, a tetramethoxy silane, A tetra-ethoxy silane, tetra-isopropoxysilane, tetra-butoxysilane, dimethoxy diethoxysilane, a dimethyl dichloro silane, and dimethyl -- a jib -- a ROM silane -- Dimethyldimethoxysilane, dimethyl diethoxysilane, a diphenyl dichloro silane, diphenyl -- a jib -- a ROM silane, diphenyldimethoxysilane, and diphenyl diethoxysilane -- a phenylmethyl dichloro silane and phenylmethyl -- a jib -- a ROM silane and phenylmethyldimethoxysilane -- Phenylmethyldiethoxysilane, triethoxy hydrosilane, TORIBU ROM hydrosilane, Trimethoxy hydrosilane, isopropoxy hydrosilane, tri(t-butoxy) hydrosilane, Vinyl trichlorosilane, vinyl tribrom silane, vinyltrimetoxysilane, Vinyltriethoxysilane, a vinyl triisopropoxy silane, BINIRUTORI t-butoxysilane, Trifluoro propyl trichlorosilane, trifluoro propyl tribrom silane, Trifluoropropyl trimetoxysilane, trifluoropropyl triethoxysilane, trifluoropropyl triisopropoxysilane, trifluoro pro PIRUTORI t-butoxysilane, [0082] gamma-glycidoxy propyl methyl dimethoxysilane, gamma-glycidoxypropylmethyldiethoxysilane, Gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane, gamma-glycidoxy propyltriethoxysilane, gamma-glycidoxy propyl triisopropoxy silane, gamma-glycidoxy pro PIRUTORI t-butoxysilane, Gamma-metaacryloxypropylmethyldimethoxysilane, gamma-metaacryloxypropylmethyldiethoxysilane, gamma-meta-acryloxyprophyltrimethoxysilane, a gamma-meta-acryloxyprophyl triisopropoxy silane, gamma-meta-acryloxy pro PIRUTORI t-butoxysilane, gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, gamma-aminopropyl methyldiethoxysilane, gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, gamma-aminopropyl triisopropoxy silane, gamma-amino pro PIRUTORI t-butoxysilane, gamma-mercaptpropylmethyl dimethoxysilane, gamma-mercapto propylmethyl diethoxysilane, gamma-mercapto propyltrimethoxysilane, gamma-mercapto propyl triethoxysilane, gamma-mercapto propyl triisopropoxy silane, gamma-mercapto pro PIRUTORI t-BUTOKISHINRAN, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltriethoxysilane, [0083] Ti (OR17)4 (here, R17 is an alkyl group (for example, a methyl group --)) Express an ethyl group, a propyl group, butyl, a pentyl radical, a hexyl group, etc. TiCl4, Zn (OR17)2, Zn (CH3COCHCOCH3)2, Sn (OR17)4, Sn (CH3COCHCOCH3)4, Sn (OCOR17)4, SnCl4, Zr (OR17)4, Zr (CH3COCHCOCH3)4, aluminum (OR17)3.

[0084] next, the above-mentioned (a half) metal content polymer and the organic polymer (an organic polymer (A) and (B)) which forms complex are explained.

[0085] it has the organic polymer (A) of this invention that a metal (half) content polymer and hydrogen bond can be formed (henceforth a specific joint radical). As this specific joint radical, at least a kind of association and the hydroxyl group which are chosen from amide association (carboxylic amide association and sulfonamide association are included), a urethane bond, and ureido association can be mentioned preferably.

[0086] What contains the above-mentioned specific joint radical in the principal chain and/or side

chain of a polymer as at least one sort and a repeat unit component as a useful organic polymer (A) can be mentioned. The component to which at least one sort of association chosen from -N(R18) CO-, -N(R18) SO<sub>2</sub>-, -NHCONH-, and -NHCOO- exists in the principal chain and/or side chain of a polymer as a repeat unit component preferably, and/or the component containing - OH radical are mentioned. R18 under above-mentioned amide association expresses a hydrogen atom or organic residue, and the thing of the contents same as organic residue as the hydrocarbon group and heterocycle radical in R0 in a general formula (III) is mentioned.

[0087] As a polymer containing the specific joint radical of this invention, the amide resin which has -N(R18) CO-association or N(R18) SO<sub>2</sub>-association, the ureido resin which has -NHCONH-association, the urethane resin containing -NHCOO-association, etc. are mentioned to a polymer principal chain.

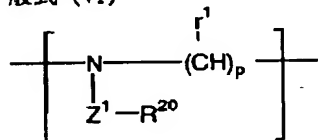
[0088] the diamines with which amide resin manufacture is presented, dicarboxylic acid, or disulfon -- as acids, the diisocyanates which are used for ureido resin, and diols which are used for urethane resin, the compound indicated by "cross linking agent handbook" TAISEI CORP. \*\* (1981) edited by the "giant-molecule data handbook-basic volume [ - ]" chapter I \*\*\*\*\* (1986) edited by the Society of Polymer Science, Japan, Shinzo Yamashita, and Tousuke Kaneko etc., for example can be used.

[0089] Moreover, N-acylation object of the polymer of repeat unit content shown by the following general formula (VI) as a polymer which has other amide association, and a polyalkylene imine, or a polyvinyl pyrrolidone and its derivative are mentioned.

[0090]

[Formula 4]

一般式 (VI)



[0091] Z1 expresses -CO-, -SO<sub>2</sub>-, or -CS- among a formula (VI). R20 expresses the thing of the same contents as R0 in a formula (III). r1 expresses a hydrogen atom or the alkyl groups (for example, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, a pentyl radical, a hexyl group, etc.) of carbon numbers 1-6. r1 may be the same or may differ. p expresses the integer of 2 or 3.

[0092] The polymer as which Z1 expresses -CO- among the polymers containing the repeat unit shown by the general formula (VI), and p expresses 2 is obtained by carrying out ring opening polymerization of the oxazoline which may have the substituent under existence of a catalyst. As a catalyst, acids, such as a metal fluorination object; sulfuric acid, hydrogen iodide, and p-toluenesulfonic acid, the oxazolinium salt which is a salt of these acids and OKIZAZORIN can be used among alkyl halide; Friedel-Crafts catalysts, such as sulfates, such as a dimethyl sulfate and p-toluenesulfonic-acid alkyl ester, and sulfonate; iodation alkyl (for example, methyl iodide), for example. In addition, this polymer may be a homopolymer and may be a copolymer. Moreover, you may be the copolymer in which this polymer carried out the graft to other polymers.

[0093] As an example of oxazoline, for example 2-oxazoline, 2-methyl-2-oxazoline, 2-ethyl-2-oxazoline, 2-propyl-2-oxazoline, 2-isopropyl-2-oxazoline, 2-butyl-2-oxazoline, 2-dichloro methyl-2-oxazoline, 2-TORIKURORO methyl-2-oxazoline, 2-pentafluoro ethyl-2-oxazoline, 2-phenyl-2-oxazoline, 2-methoxy carbonyl ethyl-2-oxazoline, 2-(4-methylphenyl)-2-oxazoline, 2-(4-chlorophenyl)-2-oxazoline, etc. are mentioned. 2-oxazoline, 2-methyl-2-oxazoline, 2-ethyl-2-oxazoline, etc. are contained in desirable oxazoline. the polymer of such oxazoline -- a kind -- or two or more sorts can be used.

[0094] About other polymers which have the repeat unit shown by the general formula (VI), it is thiazoline, 4, and 5-dihydro instead of oxazoline. - 1 and 3-oxazine or 4, 5-dihydro - It can obtain similarly using 1 and 3-thiazin.

[0095] The carboxylic amide object which contains -N(CO-R21)- obtained at the giant-molecule reaction of carboxylic-acid halide as an N-acylation object of a polyalkylene imine, or the sulfonamide object (it is here and R21 is synonymous with R20 in the above-mentioned formula (VI)) containing -N(SO<sub>2</sub>-R21)- obtained at the giant-molecule reaction of sulfonyl halide is

mentioned.

[0096] Moreover, what contains the component which has at least one sort of above-mentioned specific joint radicals as a polymer containing the specific joint radical of this invention as a principal component is mentioned to the side chain of a polymer. As such a component, acrylamide, methacrylamide, a croton amide, the vinyl acetic amide, or the following compounds are mentioned, for example. However, this invention is not limited to these.

[0097] In addition, the notation in the following structure expressions expresses the following contents.

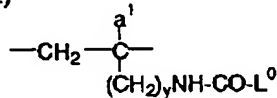
a1: -H or -CH<sub>3</sub>T0:-H, -CH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> or -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>L0:-C<sub>x</sub>H<sub>2x+1</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, benzyl, or -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>OHL1:-H, the integer y:0 of L0 or -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>x:1-4, or 1z: -- 0, 1, or 2 [0098]

[Formula 5]

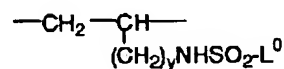
(1)



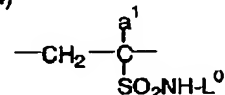
(2)



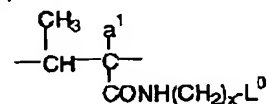
(3)



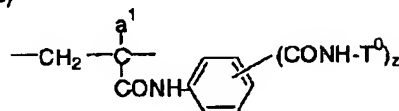
(4)



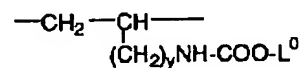
(5)



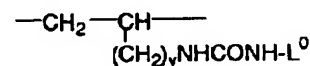
(6)



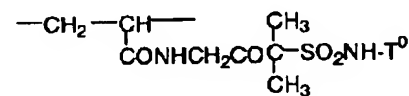
(7)



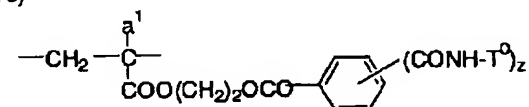
(8)



(9)



(10)

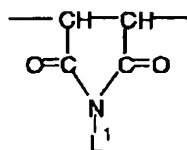


[0099]

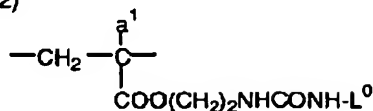
[Formula 6]



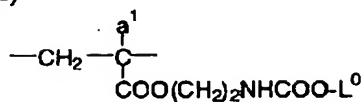
(11)



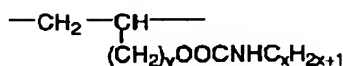
(12)



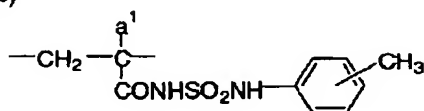
(13)



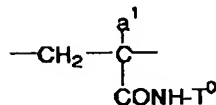
(14)



(15)



(16)



[0100] On the other hand as an organic polymer of hydroxyl-group content, a natural water solubility macromolecule, a semisynthesis water soluble polymer, Any of synthetic macromolecule are sufficient. Specifically Kotake best male editorial-supervision "large organic chemistry 19 and naturally-occurring-polymers compound I" \*\*\*\*\* (1960), "Water soluble polymer and collection of moisture powder type resin synthesis engineering data" KEIKAI publication \*\*\*\* edited by the KEIKAI publication section (1981), The thing of a publication is mentioned to application of new and a water-soluble polymer, Shinji Nagatomo "commercial-scene" CMC Co., Ltd. \*\* (1988), "development of functional cellulose" CMC Co., Ltd. \*\* (1985), etc.

[0101] as the macromolecule of nature and a semisynthesis -- a cellulose and a cellulosic (cellulose ester; -- a cellulose nitrate --) A sulfuric-acid cellulose, cellulose acetate, cellulose propionate, a succinic-acid cellulose, A butanoic acid cellulose, an acetic-acid succinic-acid cellulose, a cellulose acetate butyrate, cellulose acetate phthalate, etc., Cellulose ether; Methyl cellulose, ethyl cellulose, cyanoethyl cellulose, A carboxymethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, hydroxypropylcellulose, Ethyl hydroxyethyl cellulose, the hydroxypropyl methylcellulose, starches, such as carboxymethyl hydroxyethyl cellulose, and the derivative of starch (an oxidized starch --) Esterification starches; A nitric acid, a sulfuric acid, a phosphoric acid, an acetic acid, a propionic acid, Esterification objects, such as butanoic acid and a succinic acid, and etherification starches; Methylation, Derivatives, such as ethylation, cyanoethylation, hydroxyalkyl-izing, and carboxymethyl-izing, An alginic acid, pectin, a carrageenan, tamarind gum, natural gums (gum arabic, guar gum, locust bean gum, TORAKAGANTOGAMU, xanthan gum, etc.), a pullulan, a dextran, casein, gelatin, a chitin, chitosan, etc. are mentioned.

[0102] as synthetic macromolecule -- polyvinyl alcohol and a polyalkylene glycol (a polyethylene glycol --) A polypropylene glycol, a copolymer (ethylene glycol/propylene glycol), etc., The polymer or copolymer (as an ester interchange radical) of the acrylic ester of at least one-sort content of an allyl alcohol copolymer and a hydroxyl group, or methacrylic ester For example, 2-hydroxyethyl radical, 3-hydroxypropyl radical, 2, 3-dihydroxy propyl group, A 3-hydroxy-2-hydroxymethyl-2-methylpropyl radical, 3-hydroxy - 2 and 2-JI (hydroxymethyl) propyl group, The polymer or copolymer (as an N-substituent) of N-substitution product of the acrylamide containing at least one sort of hydroxyl groups, such as a polyoxyethylene radical and a polyoxypropylene radical, or methacrylamide for example, a mono-methylol radical, 2-hydroxyethyl radical, 3-hydroxypropyl radical, 1, and 1-bis(hydroxymethyl) ethyl group, 2, 3, 4 and 5, 6-pentahydroxy pentyl radical, etc. -- etc. -- it is mentioned. However, as synthetic macromolecule, if at least one hydroxyl group is contained in the side-chain substituent of a repeat unit, it will not be limited especially.

[0103] the mass average molecular weight of the organic polymer (A) which has the above-mentioned specific joint radical -- desirable -- 103-106 -- it is 103 to 4x105 more preferably.



[0104] Next, the organic polymer (B) which has a silane coupling radical at the end shown by the general formula (II) of this invention is explained. In said general formula (II), R01, R02, R03, and R04 express a hydrogen atom or a with a carbon number of eight or less hydrocarbon group independently, respectively. As a hydrocarbon group, an alkyl group, an aryl group, etc. are mentioned and a with a carbon number of eight or less straight chain, branching, or an annular alkyl group is desirable especially. Specifically, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, a pentyl radical, a hexyl group, a heptyl radical, an octyl radical, an isopropyl group, an isobutyl radical, s-butyl, t-butyl, an isopentyl radical, a neopentyl radical, 1-methylbutyl radical, an iso hexyl group, a 2-ethylhexyl radical, 2-methyl hexyl group, a cyclopentyl group, etc. are mentioned. R01, R02, R03, and R04 are a hydrogen atom, a methyl group, or an ethyl group preferably from a viewpoint of effectiveness and acquisition ease, respectively.

[0105] These hydrocarbon groups may have the substituent further. When an alkyl group has a substituent, a permutation alkyl group is constituted by association with a substituent and an alkylene group, as a substituent, the nonmetal atomic group of the monovalence except hydrogen uses here, and it is \*\*\*\*. As a desirable example, a halogen atom (-F, -Br, -Cl, -I), A hydroxy group, an alkoxy group, an aryloxy radical, a sulfhydryl group, an alkylthio group, An aryl thio radical, the alkyl dithio, the aryl dithio, the amino group, The N-alkylamino radical, N, and N-diaryl amino group, an N-alkyl-N-arylamino radical, An acyloxy radical, a carbamoyloxy radical, nu-alkyl carbamoyloxy radical, N-aryl carbamoyloxy radical, N, and N-dialkyl carbamoyloxy radical, An N and N-diaryl carbamoyloxy radical, an N-alkyl-N-aryl carbamoyloxy radical, An alkyl sulfoxy radical, an aryl sulfoxy radical, an acyl thio radical, the acylamino radical, N-alkyl acylamino radical, N-aryl acylamino radical, an ureido radical, An N'-alkyl ureido radical, N', and N'-dialkyl ureido radical, N'-aryl ureide radical, N', and N'-diaryl ureido radical, an N'-alkyl-N'-aryl ureide radical, N-alkyl ureido radical, [0106] N-aryl ureide radical, an N'-alkyl-N-alkyl ureido radical, An N'-alkyl-N-aryl ureide radical, N', and N'-dialkyl-N-alkyl ureate radical, An N' and N'-dialkyl-N-aryl ureide radical, an N'-aryl-nu-alkyl ureido radical, An N'-aryl-N-aryl ureide radical, N', and N'-diaryl-N-alkyl ureido radical, An N' and N'-diaryl-N-aryl ureide radical, N' - Alkyl-N'-aryl-N-alkyl ureido radical, An N'-alkyl-N'-aryl-N-aryl ureide radical, an alkoxy-carbonylamino radical, An aryloxy carbonylamino radical, an N-alkyl-N-alkoxy-carbonylamino radical, An N-alkyl-N-aryloxy carbonylamino radical, an N-aryl-N-alkoxy-carbonylamino radical, an N-aryl-N-aryloxy carbonylamino radical, a formyl group, an acyl group, a carboxy group, [0107] An alkoxy carbonyl group, an aryloxy carbonyl group, a carbamoyl group, N-alkyl carbamoyl group, N, and N-dialkyl carbamoyl group, An N-aryl carbamoyl group, N, and N-diaryl carbamoyl group, An N-alkyl-N-aryl carbamoyl group, an alkyl sulfinyl group, An aryl sulfinyl group, an alkyl sulfonyl group, an aryl sulfonyl group, A sulfonic group (-SO<sub>3</sub>H) and its conjugate-base radical (a sulfonate group is called hereafter), An alkoxy sulfonyl group, an aryloxy sulfonyl group, a SURUFINA moi radical, N-alkyl SURUFINA moi radical, N, and N-dialkyl SURUFINA moi radical, N-aryl SURUFINA moi radical, a N,N-diarylsulfamoyl group, An N-alkyl-N-aryl SURUFINA moi radical, a sulfamoyl group, N-alkyl sulfamoyl group, N, and N-dialkyl sulfamoyl group, N-arylsulfamoyl group, an N,N-diaryl sulfamoyl radical, An N-alkyl-N-arylsulfamoyl group phosphono group (-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>) and its conjugate-base radical (A HOSUFONATO radical is called hereafter), a dialkyl phosphono group (-PO<sub>3</sub>(alkyl)<sub>2</sub>), A diaryl phosphono group (-PO<sub>3</sub>(aryl)<sub>2</sub>), an alkyl aryl phosphono group (-PO<sub>3</sub>(alkyl)(aryl)), A monoalkyl phosphono group (-PO<sub>3</sub>H(alkyl)) and its conjugate-base radical (henceforth) The mono-aryl phosphono group (-PO<sub>3</sub>H(aryl)) called an alkyl HOSUFONATO radical and its conjugate-base radical (henceforth) The HOSUFONO oxy-radical (-OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>) called an aryl HOSUFONATO radical and its conjugate-base radical (henceforth) The dialkyl HOSUFONO oxy-radical called a HOSUFONATOOKISHI radical (-OPO<sub>3</sub>(alkyl)<sub>2</sub>), A diaryl HOSUFONO oxy-radical (-OPO<sub>3</sub>(aryl)<sub>2</sub>), an alkyl aryl HOSUFONO oxy-radical (-OPO(alkyl)(aryl)), A monoalkyl HOSUFONO oxy-radical (-OPO<sub>3</sub>H(alkyl)) and its conjugate-base radical (henceforth) The mono-aryl HOSUFONO oxy-radical (-OPO<sub>3</sub>H(aryl)) called an alkyl HOSUFONATO oxy-radical and its conjugate-base radical (henceforth) The mol HORUNO radical called an aryl FOSUHONATO oxy-radical, a cyano group, a nitro group, an aryl group, an alkenyl radical, an alkynyl group, etc. are mentioned.

[0108] As an example of an alkyl group in these substituents The above-mentioned alkyl group is mentioned. As an example of an aryl group A phenyl group, a biphenyl radical, a naphthyl group, a

tolyl group, a xylyl group, a mesityl radical, A KUMENIRU radical, a chlorophenyl radical, a BUROMO phenyl group, a chloro methylphenyl radical, A hydroxyphenyl radical, a methoxyphenyl radical, an ethoxy phenyl group, A phenoxyphenyl radical, an acetoxyphenyl radical, a benzoyloxy phenyl group, A methylthio phenyl group, a phenylthiophenyl radical, a methylamino phenyl group, A dimethylamino phenyl group, an acetylamino phenyl group, a carboxyphenyl radical, A methoxycarbonyl phenyl group, an ethoxy phenyl carbonyl group, a phenoxy carbonyl phenyl group, N-phenylcarbamoyl phenyl group, a phenyl group, a cyanophenyl radical, a sulfophenyl radical, a sulfonate phenyl group, a HOSUFONO phenyl group, a HOSUFONATOFENIRU radical, etc. can be mentioned. Moreover, as an example of an alkenyl radical, a vinyl group, 1-propenyl radical, 1-butenyl group, a cinnamyl radical, a 2-chloro-1-ethenyl radical, etc. are mentioned, and an ethynyl group, 1-propynyl radical, 1-butylnyl radical, a trimethylsilyl ethynyl group, etc. are mentioned as an example of an alkynyl group. As K1 in an acyl group (K1CO-), hydrogen and the above-mentioned alkyl group, and an aryl group can be mentioned.

[0109] as the more desirable thing among these substituents -- a halogen atom (-F --) - Br, -Cl, -I, an alkoxy group, an aryloxy radical, an alkylthio group, Aryl thio radical, N-alkylamino radical, N, and N-dialkylamino radical, An acyloxy radical, N-alkyl carbamoyloxy radical, N-aryl hippo moil oxy-radical, The acylamino radical, a formyl group, an acyl group, a carboxy group, an alkoxy carbonyl group, An aryloxy carbonyl group, a carbamoyl group, N-alkyl carbamoyl group, N and N-dialkyl carbamoyl group, N-aryl carbamoyl group, An N-alkyl-N-aryl carbamoyl group, a sulfonic group, a sulfonate group, Sulfamoyl group, N-alkyl sulfamoyl group, N, and N-dialkyl sulfamoyl group, N-arylsulfamoyl group, an N-alkyl-N-arylsulfamoyl group, A phosphono group, a HOSUFONATO radical, a dialkyl phosphono group, a diaryl phosphono group, A monoalkyl phosphono group, an alkyl HOSUFONATO radical, a mono-aryl phosphono group, an aryl HOSUFONATO radical, a HOSUFONO oxy-radical, a HOSUFONATOOKISHI radical, an aryl group, and an alkenyl radical are mentioned.

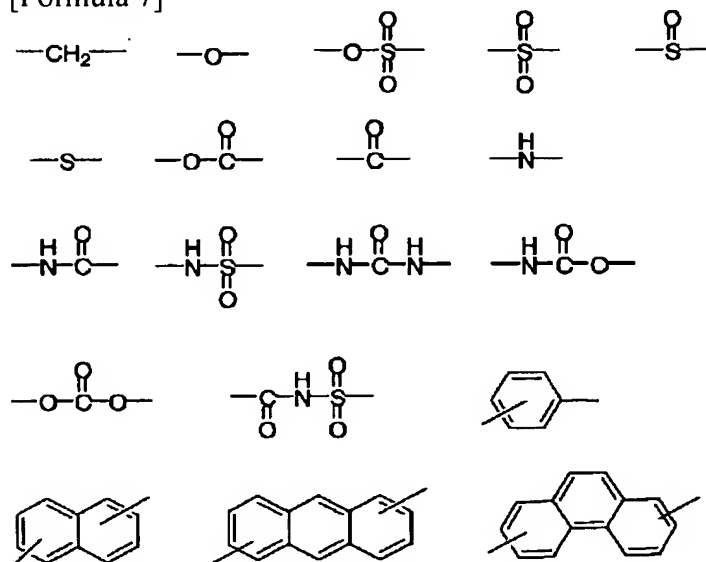
[0110] On the other hand, as an alkylene group in a permutation alkyl group, any one of the hydrogen atoms on the alkyl group to the above-mentioned carbon numbers 1-20 can be \*(ed), what was made into divalent organic residue can be mentioned, and the desirable annular alkylene group to the shape of a straight chain to the carbon atomic numbers 1-12, the letter of branching of the carbon atomic number 3 to 12 \*\*\*\*, and the carbon atomic numbers 5-10 can be mentioned. As a desirable example of the permutation alkyl group obtained by combining this substituent and an alkylene group A chloro methyl group, a bromomethyl radical, 2-chloro ethyl group, a trifluoromethyl radical, a methoxymethyl radical, a methoxy ethoxyethyl radical, an allyloxy methyl group, a phenoxyethyl radical, and methyl thiomethyl, A tolyl thiomethyl radical, an ethylamino ethyl group, a diethylamino propyl group, A morpholino propyl group, an acetyl oxymethyl radical, a benzoyl oxymethyl radical, N-cyclohexylcarbamoyloxy ethyl group, N-phenylcarbamoyloxy ECHIRURU radical, An acetyl aminoethyl radical, N-methyl benzoylamino propyl group, a 2-oxy-ethyl group, a 2-oxy-propyl group, a carboxy propyl group, a methoxy carbonylethyl radical, allyloxy carbonyl butyl, [0111] A chloro phenoxy carbonylmethyl radical, a carbamoyl methyl group, N-methyl carbamoyl ethyl group, N and N-dipropyl carbamoyl methyl group, N-(methoxyphenyl) carbamoyl ethyl group, An N-methyl-N-(sulfophenyl) cull ABAMO ylmethyl radical, sulfo butyl, Sulfonate butyl, sulfamoyl butyl, N-ethyl sulfamoyl methyl group, N and N-dipropyl sulfamoyl propyl group, N-tolyl sulfamoyl propyl group, An N-methyl-N-(HOSUFONO phenyl) sulfamoyl octyl radical, A HOSUFO knob chill radical, a HOSUFONATOHEKISHIRU radical, a diethyl HOSUFO knob chill radical, A diphenyl HOSUFONO propyl group, a methyl HOSUFO knob chill radical, methyl HOSUFONATO butyl, To tolyl HOSUFONO, a KISHIRU radical, a tolyl HOSUFONATO hexyl group, a HOSUFONO oxy-propyl group, HOSUFONATOOKISHI butyl, benzyl, a phenethyl radical, alpha-methylbenzyl radical, A 1-methyl-1-phenylethyl radical, p-methylbenzyl radical, a cinnamyl radical, An allyl group, 1-propenyl methyl group, 2-butenyl group, 2-methyl allyl group, 2-methyl propenyl methyl group, 2-propynyl group, 2-butylnyl radical, 3-butylnyl radical, etc. can be mentioned.

[0112] L expresses single bond or an organic connection radical. Here, when L expresses an organic connection radical, L shows the connection radical of many \*\* which consists of a nonmetal atom, and, specifically, consists of the carbon atom from one piece to 60 pieces, the nitrogen atom from

zero piece to ten pieces, the oxygen atom from zero piece to 50 pieces, the hydrogen atom from one piece to 100 pieces, and the sulfur atom from zero piece to 20 pieces. As a more concrete connection radical, the following structural unit or these can mention what is put together and constituted.

[0113]

[Formula 7]



[0114] Moreover, W expresses  $\text{---NHCOR05}$ ,  $\text{---CONH}_2$ ,  $\text{---CON(R05)}_2$ ,  $\text{---COR05}$ ,  $\text{---OH}$ ,  $\text{---CO}_2\text{M}$ , or  $\text{---SO}_3\text{M}$ , and R05 expresses the straight chain, branching, or the annular alkyl group of carbon numbers 1-8 here. Moreover, when it has two or more R05 like  $\text{---CON(R05)}_2$ , the ring which could differ even if R05 was the same, R05 comrades could join together further, and could form the ring, and was formed may be the heterocycle containing hetero atoms, such as an oxygen atom, a sulfur atom, and a nitrogen atom. R05 may have the substituent further and can mention similarly what was mentioned as a substituent which can be introduced as a substituent which can be introduced here when said R01, R02, R03, and R04 are an alkyl group.

[0115] Specifically as R05, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, a pentyl radical, a hexyl group, a heptyl radical, an octyl radical, an isopropyl group, an isobutyl radical, s-butyl, t-butyl, an isopentyl radical, a neopentyl radical, 1-methylbutyl radical, an iso hexyl group, a 2-ethylhexyl radical, 2-methyl hexyl group, a cyclopentyl group, etc. are mentioned suitably.

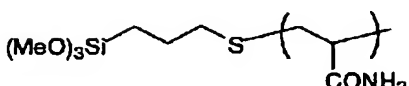
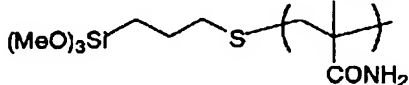
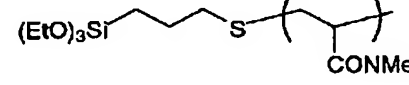
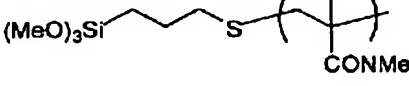
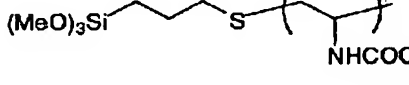
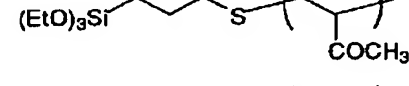
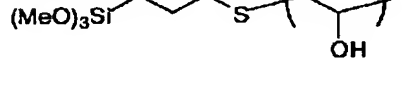
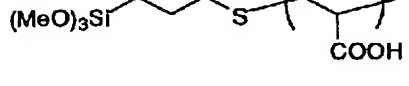
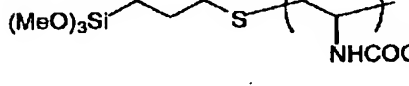
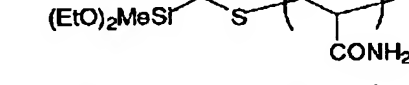
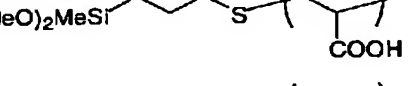
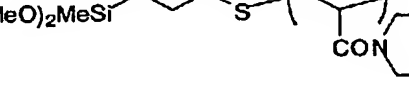
[0116] Moreover, as M, ONIUMU, such as alkaline earth metal, such as alkali-metal; calcium, such as a hydrogen atom; lithium, sodium, and a potassium, and barium, or ammonium, iodonium, and sulfonium, is mentioned. Specifically as W,  $\text{---NHCOCH}_3$ ,  $\text{---CONH}_2$ ,  $\text{---COOH}$ ,  $\text{---SO}_3\text{---NMe}_4$ , a morpholino radical, etc. are desirable.

[0117] the molecular weight of the organic polymer (B) expressed with a general formula (II) -- weight average molecular weight (Mw) -- it is -- desirable -- 200-100000 -- more -- desirable -- 300-50000 -- it is 500-20000 still more preferably.

[0118] Although the example of the suitable organic polymer (B) for this invention is shown below, this invention is not limited to these.

[0119]

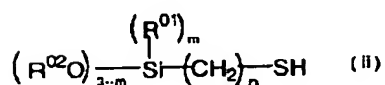
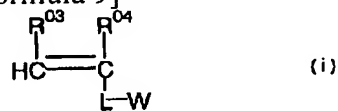
[Formula 8]

		(Mw)
B-1		5000
B-2		10000
B-3		5000
B-4		8000
B-5		5000
B-6		7000
B-7		4000
B-8		6000
B-9		15000
B-10		5000
B-11		6000
B-12		12000

[0120] The organic polymer (B) concerning this invention is compoundable by carrying out a radical polymerization using the silane coupling agent which has chain transfer ability in the radical polymerization expressed in the following general formula (ii) as the monomer which is expressed with the following general formula (i), and in which a radical polymerization is possible. Since a silane coupling agent (ii) has chain transfer ability, the polymer by which the silane coupling radical was introduced into the polymer principal chain end in the radical polymerization is compoundable.

[0121]

[Formula 9]



[0122] In a formula (i) and (ii), R01-R04, and L, W, n and m are synonymous with said account general formula (I) here. Moreover, these compounds can be marketed, and can get down and can also be compounded easily.

[0123] As a radical polymerization method for compounding the organic polymer (B) expressed with a general formula (II), all of a well-known approach can be used conventionally. The general radical polymerization method is indicated by the new macromolecule experiment study 3, composition and the reaction 1 (edited by Society of Polymer Science, Japan, KYORITSU SHUPPAN) of a macromolecule, the new experimental science lecture 19, polymer chemistry (I), (the edited by Chemical Society of Japan and Maruzen), a matter engineering lecture, macromolecule synthetic chemistry (TOKYO ELECTRIC university press), etc., and, specifically, can apply these.

[0124] An organic polymer (an organic polymer (A) and (B) are included.) the following -- being the same -- you may use independently and two or more sorts may be used together. (half) when forming the complex of a metal content polymer and an organic polymer, an organic polymer may be used independently and may use two or more sorts together. moreover -- although the rate of a metal (half) content polymer and an organic polymer can be chosen in the large range -- desirable -- the mass ratio of a metal (half) content polymer / organic polymer -- 10 / 90 - 90/10 -- it is 20 / 80 - 80/20 more preferably. In this range, the water resisting property to the reinforcement of the film of a hydrophilic layer and the dampening water at the time of printing becomes good.

[0125] the hydroxy group of the metal (half) content polymer generated according to the hydrolysis polycondensation of the aforementioned (a half) metallic compounds and said specific joint radical in an organic polymer form organic [ uniform ] and an inorganic hybrid according to a hydrogen bond operation etc., and the hydrophilic binder polymer which forms the complex of this invention serves as homogeneity in micro, without carrying out phase separation. (half) when a hydrocarbon group exists in a metal content polymer, it originates in the hydrocarbon group, and that whose compatibility with an organic polymer improves further is presumed. Moreover, the complex of this invention is excellent in membrane formation nature.

[0126] the complex of this invention is manufactured by carrying out the hydrolysis polycondensation of the aforementioned (a half) metallic compounds, manufacturing by mixing with an organic polymer, or carrying out the hydrolysis polycondensation of the aforementioned (a half) metallic compounds under existence of an organic polymer. preferably, organic and the inorganic polymer complex of this invention can be obtained under existence of an organic polymer by carrying out the hydrolysis polycondensation of the aforementioned (a half) metallic compounds with a sol-gel method. in generated organic and the inorganic polymer complex, the organic polymer is distributed to homogeneity in the matrix (namely, three-dimensions detailed network structure object of an inorganic (a half) metallic oxide) of the gel generated according to the hydrolysis polycondensation of metallic compounds (a half).

[0127] The above-mentioned sol-gel method can be conventionally performed using a well-known sol-gel method. Specifically, it can carry out at a detail according to the approach of a publication to compendiums, such as "thin-layer-coating [ by the sol-gel method ] technical" TECHNICAL INFORMATION INSTITUTE CO., LTD. (\*\*) (1995), a company (\*\*) (1988) of the Sumio Sakuhana "science of sol-gel method" AGUNE \*\* style, and the Hirashima \*\* "functional thin film creation technique by newest sol-gel method" united engineering center (\*\*) (1992).

[0128] Inorganic - The coating liquid for hydrophilic layers using an organic compound polymer system binder has a desirable drainage system solvent, and uses a water-soluble solvent together further for the homogeneity liquefaction by the precipitate control at the time of coating liquid adjustment. as a water-soluble solvent -- alcohols (a methanol, ethanol, and propyl alcohol --) Ethylene glycol, a diethylene glycol, propylene glycol, Dipropylene glycol, ethylene glycol monomethyl ether, Propylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, etc., ether (a tetrahydrofuran and ethylene glycol wood ether --) Propylene glycol wood ether, tetrahydropyran, etc., Ketones (an acetone, a methyl ethyl ketone, acetylacetone, etc.) Ester (methyl acetate, ethylene glycol mono-acetate, etc.) and amides (a formamide, N-methyl formamide, a pyrrolidone, N-methyl pyrrolidone, etc.) are mentioned, and one sort or two sorts or more may be used together.

[0129] furthermore, in order to promote the hydrolysis and the copolycondensation reaction of metallic compounds which are shown by the aforementioned general formula (III) (a half), it is

desirable to use together an acid catalyst or a basic catalyst.

[0130] The thing in the condition of having remained as it is or having dissolved the acid or the basic compound in solvents, such as water or alcohol, (respectively henceforth an acid catalyst and a basic catalyst) is used for a catalyst. Although not limited especially about the concentration at that time, when concentration is deep, hydrolysis and a polycondensation rate tend to become quick. However, if a basic catalyst with deep concentration is used, since precipitate may generate in a sol solution, below 1N (concentration conversion with a water solution) of the concentration of a basic catalyst is desirable.

[0131] Although especially the class of an acid catalyst or basic catalyst is not limited, when a catalyst with deep concentration needs to be used, the catalyst which consists of elements which hardly remain in catalyst crystal grain after sintering is good. Specifically as an acid catalyst, amines, such as ammonia nature bases, such as aqueous ammonia, ethylamine, and an aniline, etc. are mentioned as basic catalysts, such as sulfonic acids, such as carboxylic acids, such as hydrogen halides, such as a hydrochloric acid, a nitric acid, a sulfuric acid, a sulfurous acid, a hydrogen sulfide, perchloric acid, a hydrogen peroxide, carbonic acid, formic acid, and an acetic acid, a permutation carboxylic acid which permuted R of a structure expression RCOOH by other elements or the substituent, and benzenesulfonic acid.

[0132] In addition, inorganic - In the hydrophilic layer using an organic compound polymer system binder, in order to raise film reinforcement more, a cross linking agent may be added. As a cross linking agent, the compound usually used as a cross linking agent can be mentioned. Specifically, the compound indicated by "cross linking agent handbook" TAISEI CORP. \*\* (1981) edited by Shinzo Yamashita and Tousuke Kaneko, Baifukan (1986) edited "a giant-molecule data handbook and a basic volume" by the Society of Polymer Science, Japan, etc. can be used.

[0133] for example, an ammonium chloride, a metal ion, organic peroxide, and a polyisocyanate system compound (for example, toluylene diisocyanate --) Diphenylmethane diisocyanate, triphenylmethane color triisocyanate, Polymethylene phenyl isocyanate, hexamethylene diisocyanate, Polyol system compounds, such as isophorone diisocyanate and macromolecule polyisocyanate for example, 1,4-butanediol and a polyoxypropylene glycol -- Polyoxy ethylene glycol, 1 and 1, 1-trimethylol propane, etc., a polyamine system compound (for example, ethylenediamine and gamma-hydroxypropyl-ized ethylenediamine --) A phenylenediamine, a hexamethylenediamine, N-aminoethyl piperazine, The Pori epoxy group content compounds, such as denaturation aliphatic series polyamine, and an epoxy resin for example, Kakiuchi \*\*\*\*\* "new epoxy resin" Shokodo (1985 annual publications) -- The compounds indicated by work "epoxy resin" Nikkan Kogyo Shimbun (1969 annual publications) edited by Kuniyuki Hashimoto etc. Melamine resin (for example, the compounds indicated by work "urea melamine resin" Nikkan Kogyo Shimbun (1969 annual publications) edited by Ichiro Miwa and Hideo Matsunaga etc.), The Pori (meta) chestnut rate system compound (for example, the compounds indicated by the "oligomer" storytelling woods (1976 annual publications) edited by big river HARASHIN, Takeo Saegusa, and Toshinobu Higashimura, the Eizo Omori "functional acrylic resin" techno system (1985 annual publications), etc.) is mentioned.

[0134] Inorganic [ of this invention ] - The hydrophilic layer using an organic compound polymer system binder is formed [ either / of the methods of application conventionally well-known on a waterproof base material ] by using, applying and drying in hydrophilic layer coating liquid.

[0135] The thickness of the hydrophilic layer formed has desirable 0.2 - 10 g/m<sup>2</sup>, and it is 0.5 - 8 g/m<sup>2</sup> more preferably. Within the limits of this, it is uniform, and film with enough reinforcement is produced.

[0136] (Surface graft hydrophilic-property layer) In this invention, the surface graft hydrophilic-property layer with which the high molecular compound which has a hydrophilic functional group on the above-mentioned hydrophilic layer front face is combined chemically can be prepared. Thus, the water retention of a hydrophilic layer can be improved by preparing a surface graft hydrophilic-property layer, without spoiling adhesion with an image formation layer.

[0137] In the surface graft hydrophilic-property layer, the end of the high molecular compound which has at least one hydrophilic functional group has combined with the hydrophilic layer of the lithography version chemically through the high molecular compound for direct or other association

(especially the high molecular compound for this association may be hereafter called a "trunk high molecular compound").

[0138] Although especially the high molecular compound that has the hydrophilic functional group which constitutes the above-mentioned graft section is not restrictive, it is desirable that it is a straight chain-like high molecular compound. As a hydrophilic functional group, an amide group, a carboxy group, a sulfonic group, a phosphoric acid, phosphonic acid, amino groups or those salts, 2-trimethyl aminoethyl (meta) acrylate, or its halide acid salt is mentioned.

[0139] The case where it has a hydrophilic functional group, the case where a straight chain-like macromolecule contains a hydrophilic monomer as a polymerization component or a copolymerization component, etc. are mentioned to a bond part with the hydrophilic layer of a straight chain-like high molecular compound, and the end of the opposite side that what is necessary is just to contain these hydrophilic functional groups in [ at least one ] the high molecular compound which constitutes the above-mentioned graft section.

[0140] As a hydrophilic monomer which can be used in this invention, especially if it has the above-mentioned hydrophilic functional group, it will not be limited. As an example of a useful hydrophilic monomer, especially An acrylic acid (meta), its alkali-metal salt, or an amine salt, An itaconic acid, its alkali-metal salt or amine acid chloride, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, Acrylamide, N-mono-methylol (meta) acrylamide, (Meta) N-dimethylol (meta) acrylamide, allylamine, or its halide acid salt, 3-vinyl propionic acid, its alkali-metal salt, or an amine salt, A vinyl sulfonic acid, its alkali-metal salt or an amine salt, a vinylstyrene sulfonic acid, its alkali-metal salt, or an amine salt, 2-sulfo ethylene (meta) acrylate, 3-sulfo propylene (meta) acrylate, its alkali-metal salt, or an amine salt, Polyoxy-ethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid, its alkali-metal salt, or an amine salt, Acid phosphooxy polyoxy ethylene glycol mono(metha) acrylate, allylamine, or its halide acid salt can be mentioned.

[0141] The surface graft hydrophilic-property layer of this invention can be easily manufactured using the means generally called surface graft polymerization. Graft polymerization is the approach of giving active species on a macromolecule chain, carrying out the polymerization of another monomer started by this, and compounding a graft (graft) polymer, and when the macromolecule chain which gives especially active species forms the solid-state front face, it is called surface graft polymerization. The surface graft hydrophilic-property layer of this invention can be easily obtained by performing surface graft polymerization on a hydrophilic layer front face.

[0142] As a surface graft polymerization method for realizing the surface graft hydrophilic-property layer of this invention Each well-known approach given in reference can be used. The new macromolecule experiment study 10, the edited by Society of Polymer Science, Japan, 1994, the KYORITSU SHUPPAN Co., Ltd. issue, Radiation irradiation graft polymerization methods indicated by surface graft polymerization methods, such as an optical graft polymerization method indicated by P135 and a plasma exposure graft polymerization method, Adsorption Technical Handbook NTS, the Takeuchi editorial supervision, 1999.2 issue, and p203 and p695, such as a gamma ray and an electron ray, are mentioned. Moreover, as the concrete approach of an optical graft polymerization method, the approach of a publication can be used for JP,10-296895,A and JP,11-119413,A.

[0143] as the approach of creating the surface graft hydrophilic-property layer of this invention -- these -- others -- reactant functional groups, such as a thoria RUKOKISHI silyl radical, an isocyanate radical, an amino group, a hydroxyl group, and a carboxy group, can be given to the end of a high-molecular-compound chain, and the approach of forming by the coupling reaction of this and the hydrophilic layer surface functional group of the lithography version can also be mentioned.

[0144] moreover, in manufacturing the hydrophilic layer which consists of a trunk high molecular compound chemically combined with the hydrophilic layer front face, and a straight chain-like high molecular compound which has the hydrophilic functional group combined with this trunk high molecular compound at the end of a macromolecule chain The functional group of a hydrophilic layer front face and the functional group which can carry out a coupling reaction are given to the side chain of a trunk high molecular compound. The graft mold high molecular compound incorporating the high-molecular-compound chain which has a hydrophilic functional group as a graft chain can be compounded, and it can form by the coupling reaction of this macromolecule and a hydrophilic layer



surface functional group. what was mentioned as an example of this trunk high molecular compound as the above-mentioned metal (half) content polymer, the organic polymer (A) which forms complex, or (B), and the same thing can be mentioned.

[0145] From the point of manufacture fitness, the plasma exposure graft polymerization method and especially the radiation irradiation graft polymerization method are excellent among the above-mentioned optical graft polymerization method, a plasma exposure graft polymerization method, a radiation irradiation graft polymerization method, and coupling process.

[0146] Specifically in a plasma exposure graft polymerization method and a radiation irradiation graft polymerization method, it can create by the approach of publications (1986), such as reference of the above-mentioned publication and Y.Ikada et al., Macromolecules vol.19, and page 1804. Process a hydrophilic layer front face with the plasma or an electron ray, a front face is made to generate a radical, and it can obtain by making the activity front face and the monomer which has a hydrophilic functional group react after that.

[0147] The thickness of the surface graft hydrophilic-property layer of this invention is the range of 0.01 - 10 g/m<sup>2</sup> preferably, and is the range of 0.1 - 5 g/m<sup>2</sup> more preferably. While fully demonstrating the effectiveness of this invention and obtaining still better print durability within the limits of this, the thin line repeatability of printed matter is also good, and desirable.

[0148] In this invention, below 5000 (a second / 10ml) has the desirable smooth nature (when there is a surface graft hydrophilic-property layer, it is the smooth nature of a graft hydrophilic-property layer front face) of the hydrophilic layer front face formed on the waterproof base material at the Beck smoothness, 1000 or less are more desirable, and 500 especially or less are desirable. It is one index of surface smooth nature of being expressed with the time amount (second) taken to be able to measure the Beck smoothness with the Beck smoothness testing machine here, to push a test piece by the constant pressure (1kg/cm<sup>2</sup>) on the circular glass plate which has a hole in the center to which altitude was made flat and smooth, and for the air of a constant rate (10ml) to pass through between a glass side and test pieces under reduced pressure.

[0149] The image formation layer of [image formation layer] this invention contains the microcapsule which connoted the hydrophobic matter. It is desirable that it is the compound which has a thermal reaction nature machine, and it is good also as structure where it can react with microcapsules through a thermal reaction nature machine, and this hydrophobic matter is good also as them and structure where it can react, when it contains a hydrophilic high molecular compound or a low molecular weight compound as other additives in an image formation layer. Moreover, it is good also as structure where the thermal reaction nature machine which carries out thermal reaction can be given to two or more kinds of microcapsules, respectively, and microcapsules can be made to react to them. Moreover, the structure where the endocyst of the compound which has a thermal reaction nature machine was carried out into the microcapsule is sufficient as it, the structure which the outer wall of a microcapsule was made to contain is sufficient as it, and the structure which the outer wall of a microcapsule was made to contain is sufficient as it at the same time it carries out the endocyst of the microcapsule of this invention to a microcapsule.

[0150] It is desirable that the hydrophobic matter contained in it is the compound which has a thermal reaction nature machine, and it is good also as structure where it can react with microcapsules through this thermal reaction nature machine, and this microcapsule is good also as them and structure where it can react, when it contains a below-mentioned binder polymer or a below-mentioned low molecular weight compound as other additives in an image formation layer. Moreover, it is good also as structure where a thermal reaction nature machine which carries out thermal reaction can be given to two or more kinds of microcapsules, respectively, and microcapsules can be made to react to them. namely, as a reaction by these thermal reaction nature machines the compound (for example, an amine --) which has the polymerization reaction by the partial saturation radical, an isocyanate radical, or the Brock object and active hydrogen atom of that The addition reaction by alcohol, a carboxylic acid, etc., the addition reaction of an epoxy group, and the amino group, a carboxy group and a hydroxy group, A ring breakage addition reaction with a condensation reaction with a carboxy group, a hydroxy group, or the amino group, an acid anhydride, the amino group, or a hydroxy group etc. can be mentioned, and as long as a chemical bond is formed, what kind of reaction is sufficient as these.



[0151] The microcapsule containing the compound which has such a thermal reaction nature machine can be obtained by the approach of making carry out the endocyst of the compound (for it to explain in full detail behind) which has thermal reaction nature machines, such as a radical which protected for example, an acrylate radical, a methacrylate radical, a vinyl group, an allyl group, an epoxy group, the amino group, a hydroxy group, a carboxy group, isocyanate, an acid anhydride, and them, to a microcapsule, or introducing these compounds into the outer wall of a microcapsule. Moreover, this compound may be introduced into the outer wall of a microcapsule at the same time it carries out the endocyst of the compound which has a thermal reaction nature machine to a microcapsule.

[0152] The compound which the compound which has a partial saturation radical is mentioned as a compound which has the thermal reaction nature machine contained in a microcapsule, and has a partial saturation radical is a radical polymerization nature compound which has the ethylene nature partial saturation double bond of a piece at least, and is chosen from the compound which has preferably at least one end ethylene nature unsaturated bonds [ two or more ]. Such a compound group is widely known in the industrial field concerned, and can use these without limitation especially in this invention. These have the chemical form of a monomer, a prepolymer, i.e., a dimer, a trimer and oligomer or those mixture, those copolymers, etc. As an example of a monomer and its copolymer, unsaturated carboxylic acid (for example, an acrylic acid, a methacrylic acid, an itaconic acid, a crotonic acid, isocrotonic acid, a maleic acid, etc.), and the ester and amides are mentioned, and the ester of unsaturated carboxylic acid and an aliphatic series polyhydric-alcohol compound and the amides of unsaturated carboxylic acid and an aliphatic series multiple-valued amine compound are used preferably. Moreover, a dehydration condensation reaction object with the carboxylic acid of the addition reaction object of the unsaturated-carboxylic-acid ester and the amides which have nucleophilicity substituents, such as a hydroxy group, and an amino group, a sulfhydryl group, monofunctional or polyfunctional isocyanates, and epoxy, monofunctional, or many organic functions etc. is used suitably. Moreover, a substitution reaction object with the addition reaction object of the unsaturated-carboxylic-acid ester or the amides which has electrophile nature substituents, such as an isocyanate radical and an epoxy group, and the alcohols of monofunctional or many organic functions, amines and thiols, the unsaturated-carboxylic-acid ester which has desorption nature substituents, such as a halogen radical and a tosyloxy radical, further or amides, and the alcohols of monofunctional or many organic functions, amines and thiols is also suitable. Moreover, it is also possible as another example to use the compound group replaced with partial saturation phosphonic acid, styrene, etc. instead of the above-mentioned unsaturated carboxylic acid.

[0153] As an example of the radical polymerization nature compound which is ester of an aliphatic series polyhydric-alcohol compound and unsaturated carboxylic acid As acrylic ester, ethylene glycol diacrylate, triethylene glycol diacrylate, 1,3-butanediol diacrylate, tetramethylene glycol diacrylate, Propylene glycol diacrylate, neopentyl glycol diacrylate, Trimethylolpropane triacrylate, trimethylol propane diacrylate, The TORIMECHI roll pro pantry (acryloyloxypropyl) ether, Trimethylol triacrylate, trimethylolethane diacrylate, Hexanediol diacrylate, 1, 4-cyclohexane diol diacrylate, Tetraethylene glycol diacrylate, pentaerythritol diacrylate, A pentaerythritol thoria chestnut rate, pentaerythritol tetraacrylate, Dipentaerythritol diacrylate, dipentaerythritol hexaacrylate, There are a sorbitol thoria chestnut rate, sorbitol tetraacrylate, sorbitol pentaacrylate, sorbitol hexa acrylate, Tori (acryloyloxyethyl) isocyanurate, polyester acrylate oligomer, etc.

[0154] As methacrylic ester, tetramethylene glycol dimethacrylate, Triethylene glycol dimethacrylate, neopentyl glycol dimethacrylate, Trimethylolpropanetrimethacrylate, trimethylolethane trimethacrylate, Ethylene glycol dimethacrylate, 1,3-butanediol dimethacrylate, Hexanedioldimethacrylate, pentaerythritol dimethacrylate, Pentaerythritol trimethacrylate, pentaerythritol tetra-methacrylate, Dipentaerythritol dimethacrylate, dipentaerythritol hexamethacrylate, There are sorbitol trimethacrylate, sorbitol tetra-methacrylate, bis[p-(3-metacryloxy-2-hydroxy propoxy) phenyl] dimethylmethane, screw-[p-(methacrylic oxyethoxy) phenyl] dimethylmethane, etc.

[0155] As itaconic-acid ester, there are ethylene glycol di-itaconate, propylene glycol di-itaconate, 1,3-butanediol di-itaconate, 1,4-butanediol di-itaconate, tetramethylene glycol di-itaconate,

pentaerythritol di-itaconate, sorbitol tetra-itaconate, etc.

[0156] As crotonic-acid ester, there are ethylene GURIKORUJI crotonate, tetramethylene glycol JIKUROTNETO, pentaerythritol JIKUROTNETO, sorbitol TETORAJI crotonate, etc.

[0157] As isocrotonic acid ester, there are ethylene glycol JIISO crotonate, pentaerythritol JIISO crotonate, sorbitol tetrapod iso crotonate, etc.

[0158] As a maleate, there are ethylene glycol JIMARETO, triethylene glycol JIMARETO, pentaerythritol JIMARETO, sorbitol tetra-malate, etc.

[0159] As an example of other ester, JP,46-27926,B, JP,51-47334,B, fatty alcohol system ester given in JP,57-196231,A, JP,59-5240,A, JP,59-5241,A, the thing that has an aromatic series system frame given in JP,2-226149,A, the thing containing the amino group given in JP,1-165613,A, etc. are used suitably.

[0160] Moreover, as an example of the monomer of the amide of an aliphatic series multiple-valued amine compound and unsaturated carboxylic acid, there are methylenebis-acrylamide, methylenebis-methacrylamide, 1, 6-hexa methylenebis-acrylamide, 1, 6-hexa methylenebis-methacrylamide, diethylenetriamine tris acrylamide, xylylene screw acrylamide, xylylene screw methacrylamide, etc.

[0161] As an example of other desirable amide system monomers, a thing with xylene structure can be mentioned to cyclo given in JP,54-21726,B.

[0162] The urethane system addition polymerization nature compound manufactured using the addition reaction of isocyanate and a hydroxyl group is also suitable. Moreover, as such an example To for example, the poly isocyanate compound which has two or more isocyanate radicals in one molecule indicated in JP,48-41708,B The vinyl urethane compound containing two or more polymerization nature vinyl groups etc. is mentioned into 1 molecule to which the vinyl monomer which has hydroxyl groups, such as hydroxyethyl acrylate or methacrylate, hydroxypropyl acrylate, or methacrylate, was made to add.

[0163] Moreover, urethane acrylate which is indicated by JP,51-37193,A, JP,2-32293,B, and JP,2-16765,B, and the urethane compounds which have JP,58-49860,B, JP,56-17654,B, JP,62-39417,B, and an ethyleneoxide system frame given in JP,62-39418,B are suitable.

[0164] Furthermore, the radical polymerization nature compounds which is indicated by JP,63-277653,A, JP,63-260909,A, and JP,1-105238,A and which have amino structure and sulfide structure in intramolecular may be used.

[0165] As other examples, acrylate and methacrylate of many organic functions, such as polyester acrylate which is indicated by JP,48-64183,A, JP,49-43191,B, and JP,52-30490,B, and epoxy acrylate the epoxy resin and the acrylic acid (meta) were made to react to, can be mentioned. Moreover, a specific unsaturated compound JP,46-43946,B, JP,1-40337,B, and given in JP,1-40336,B, a vinyl phosphonic acid system compound given in JP,2-25493,A, etc. can be mentioned. Moreover, in a certain case, the structure containing a perfluoro-alkyl group given in JP,61-22048,A is used suitably. Furthermore, it is a Japanese adhesion association magazine. vol.20 and the thing currently introduced to No.7,300-308 page (1984) as a photoresist monomer and oligomer can also be used.

[0166] As an epoxy compound, as for this better \*\*, the poly glycidyl ether object of glycerol poly glycidyl ether, polyethylene glycol diglycidyl ether, polypropylene diglycidyl ether, trimethylolpropane polyglycidyl ether, sorbitol polyglycidyl ether, bisphenols, polyphenol, or those hydrogenation objects etc. is mentioned.

[0167] As a compound which has isocyanate, tolylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, polymethylene polyphenyl polyisocyanate, xylylene diisocyanate, naphthalene diisocyanate, cyclohexane phenylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, cyclohexyl diisocyanate, or the compound that acted as Brock of them by alcohol or amines can be mentioned preferably. As an amine compound, ethylenediamine, diethylenetriamine, triethylenetetramine, a hexamethylenediamine, propylenediamine, polyethyleneimine, etc. are mentioned preferably.

[0168] Polyhydric alcohol, such as a compound which has the end methylol, and pentaerythritol, and bisphenol polyphenol can be mentioned preferably as a compound which has a hydroxy group.

[0169] Aliphatic series multiple-valued carboxylic acids, such as aromatic series multiple-valued carboxylic acids, such as pyromellitic acid, trimellitic acid, and a phthalic acid, and an adipic acid,

etc. are mentioned preferably as a compound which has a carboxy group. A pyromellitic acid anhydride, a benzophenone tetracarboxylic acid anhydride, etc. are mentioned preferably as an acid anhydride.

[0170] The copolymer of allyl compound methacrylate can be mentioned as a suitable thing of a copolymer which has an ethylene nature partial saturation radical. For example, allyl compound methacrylate / methacrylic-acid copolymer, allyl compound methacrylate / ethyl methacrylate copolymer, allyl compound methacrylate / butyl methacrylate copolymer, etc. can be mentioned.

[0171] Poly urea, polyurethane, polyester, a polycarbonate, polyamides, and such mixture of the wallplate of the desirable microcapsule used for this invention are desirable, and poly urea and its polyurethane are especially desirable. The compound which has a thermal reaction nature machine may be introduced into the outer wall of a microcapsule as mentioned above.

[0172] As an approach of microencapsulating as an inclusion the compound which has a thermal reaction nature machine, the well-known microencapsulating method is applicable. for example, as the manufacture approach of a microcapsule A U.S. Pat. No. 2800457 number, the approach using the coacervation looked at by this No. 2800458 specification, British JP,990443,B, a U.S. Pat. No. 3287154 number specification, JP,38-19574,B, The approach by the interfacial polymerization looked at by 42-446 and 42-711, A U.S. Pat. No. 3418250 number, the approach by deposit of the polymer looked at by this No. 3660304 specification, The approach using the charge of an isocyanate polyol wallplate looked at by the U.S. Pat. No. 3796669 number specification, The approach using the charge of an isocyanate wallplate looked at by the U.S. Pat. No. 3914511 number specification, The approach using the urea-formaldehyde system or urea-formaldehyde-resorcinol system wall formation ingredient looked at by a U.S. Pat. No. 4001140 number, said 4087376 numbers, and this No. 4089802 specification, The melamine-formaldehyde resin seen by the U.S. Pat. No. 4025445 number, The approach, JP,36-9163,B using wallplates, such as a hydroxy cellulose, in situ by the monomer polymerization looked at by 51-9079 -- the spray drying process seen by law, British JP,930422,B, and the U.S. Pat. No. 3111407 number and British JP,952807,B -- said, although there is an electrolysis distribution cooling method seen by No. 967074 It is not limited to these.

[0173] An outer wall may be torn with the heat which uses the microcapsule of this invention for image formation like a microcapsule given in JP,2001-27740,A, and an outer wall may not be torn with the heat used for image formation like a microcapsule given in JP,2001-277742,A. When it is the microcapsule by which an outer wall is not beaten with heat, by carrying out three-dimension bridge formation of the outer wall, and adding the solvent which makes a microcapsule distribution solvent swell an outer wall like the publication to JP,2001-277742,A, a thermal reaction nature compound is made to exist in the inside of an outer wall, or a microcapsule front face, and it is used.

[0174] The image formation layer of this invention can contain the thermoplasticity and/or the thermal reaction nature particle polymer which are indicated by JP,2001-293971,A other than the above-mentioned microcapsule. Much more improvement in the film strength of the image section is obtained by addition of these particle polymers, and it is useful to improvement in print durability with addition.

[0175] As this thermoplastic particle polymer, the particle (only henceforth a thermoplastic particle polymer) of Tg of a thermoplastic polymer 60 degrees C or more is desirable, and it can mention the thermoplastic particle polymer of a publication to the Reseach Disclosure No.33303, JP,9-123387,A, 9-131850 official report, 9-171249 official report, 9-171250 official report, and EP No. 931647 official report in January, 1992 etc. as a suitable thing. As an example, the homopolymer, the copolymers, or those mixture of a monomer, such as ethylene, styrene, a vinyl chloride, a methyl acrylate, an ethyl acrylate, a methyl methacrylate, ethyl methacrylate, a vinylidene chloride, acrylonitrile, and vinylcarbazole, can be mentioned. In it, polystyrene and a polymethyl methacrylate can be mentioned as a more suitable thing.

[0176] The thermal reaction nature particle polymer which can be used for this invention has a thermal reaction nature functional group. The ethylene nature partial saturation radical which performs a polymerization reaction as a suitable thermal reaction nature functional group For example, (an acryloyl radical, a methacryloyl radical, a vinyl group, an allyl group), etc., The functional group which has the active hydrogen atom which are the isocyanate radical which

performs an addition reaction or its Brock object, and its reactional phase hand The amino group which are for example, (the amino group, the hydroxy group, carboxy group, etc. and epoxy groups) which similarly perform an addition reaction, and its reactional phase hand, A carboxy group or a hydroxy group, the carboxy group that performs a condensation reaction, a hydroxy group or the amino group, the acid anhydride which performs a ring breakage addition reaction and the amino group, or a hydroxy group can be mentioned. However, if a chemical bond is formed, the functional group which performs what kind of reaction is sufficient.

[0177] What specifically has the radical which protected an acryloyl radical, an methacrylic roil radical, a vinyl group, an allyl group, an epoxy group, the amino group, a hydroxy group, a carboxy group, an isocyanate radical, an acid anhydride, and them as a thermal reaction nature particle polymer contained in the image formation layer of the original edition for lithography of this invention can be mentioned. Installation to the polymer particle of these functional groups may be performed at the time of the polymerization of a particle polymer, and you may carry out after the polymerization of a particle polymer using a macromolecule reaction.

[0178] When introducing at the time of a polymerization, it is desirable an emulsion polymerization or to carry out the suspension polymerization of the monomer which has these functional groups. As an example of the monomer which has such a functional group, allyl compound methacrylate, Allyl compound acrylate, vinyl methacrylate, vinyl acrylate, The Brock isocyanate by glycidyl methacrylate, glycidyl acrylate, 2-isocyanate ethyl methacrylate, or its alcohol, The Brock isocyanate by 2-isocyanate ethyl acrylate or its alcohol, Although 2-aminoethyl methacrylate, 2-aminoethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, an acrylic acid, a methacrylic acid, a maleic anhydride, 2 organic-functions acrylate, 2 organic-functions methacrylate, etc. can be mentioned It is not limited to these. As these monomers and a monomer without a copolymerizable thermal reaction nature functional group, although styrene, alkyl acrylate, alkyl methacrylate, acrylonitrile, vinyl acetate, etc. can be mentioned, if it is a monomer without a thermal reaction nature functional group, it will not be limited to these, for example.

[0179] As a macromolecule reaction used when introducing a thermal reaction nature functional group after the polymerization of a particle polymer, the macromolecule reaction indicated by WO No. 34316 [ 96 to ] official report can be mentioned, for example.

[0180] Although the above-mentioned thermoplasticity or the mean particle diameter of a thermal reaction nature particle polymer has desirable 0.01-20 micrometers, also in it, its 0.05-2.0 micrometers are still more desirable, and its 0.1-1.0 micrometers are especially the optimal. When mean particle diameter is too large, resolution is bad, and if too small, it will pass, and the Tokiyasu quality will worsen.

[0181] The addition of these particle polymers has desirable 1 - 50 mass % of image formation layer solid content, and its 5 - 30 mass % is still more desirable.

[0182] The image formation layer of this invention contains the light-and-heat conversion matter in order to transform light energy into heat energy efficiently. As light-and-heat conversion matter, there is especially no limit, and if it is the matter which absorbs light, such as ultraviolet rays, a visible ray, and infrared radiation, and can be changed into heat, it can be used altogether. Especially a desirable thing is the color, pigment, or metal which absorbs 1200nm infrared radiation effectively from the wavelength of 760nm.

[0183] As a desirable color, for example JP,58-125246,A, JP,59-84356,A, The cyanine dye indicated by JP,60-78787,A, JP,10-268512,A, the U.S. Pat. No. 4973572 number, etc., The methine dye indicated by JP,58-173696,A, JP,58-181690,A, JP,58-194595,A, etc., JP,58-112793,A, JP,58-224793,A, JP,59-48187,A, The naphthoquinone color indicated by JP,59-73996,A, JP,60-52940,A, JP,60-63744,A, etc., The SUKUWARIRIUMU coloring matter indicated by JP,58-112792,A etc., Cyanine dye given in British JP,434,875,B, a near-infrared absorption sensitizer given in U.S. Pat. No. 5,156,938, Substituted arylbenzo(thio)pyrylium salt given in U.S. Pat. No. 3,881,924, TORIMECHIN thia pyrylium salt given in JP,57-142645,A (U.S. Pat. No. 4,327,169), JP,58-181051,A, 58-220143, 59-41363, 59-84248, 59-84249, 59-146063, The pyrylium system compound indicated by 59-146061, cyanine dye given in JP,59-216146,A, Pentamethine thio pyrylium salt given in U.S. Pat. No. 4,283,475 etc., The near-infrared absorption color indicated as a formula (I) and (II) can be mentioned into JP,5-13514,B, the pyrylium compound currently indicated by the 5-

19702 official report, and a U.S. Pat. No. 4,756,993 specification. As a desirable thing, cyanine dye, SUKUWARIRIUMU coloring matter, pyrylium salt, and a nickel thio rate complex are mentioned especially.

[0184] As a pigment, the pigment indicated by a commercial pigment and a Color Index (C. I.) handbook, the "newest pigment handbook" (volume for Japanese pigment American Institute of Technology, 1977 annual publications), the "newest pigment applied technology" (CMC publication, 1986 annual publications), "printing ink technical" CMC publication, and 1984 annual publications can be used. Specifically, insoluble azo pigment, an azo lake pigment, a disazo condensation pigment, a chelate azo pigment, phthalocyanine pigment, an anthraquinone system pigment, perylene and a peri non system pigment, a thioindigo system pigment, the Quinacridone system pigment, a dioxazine system pigment, an isoindolinone system pigment, a kino FUTARON system pigment, a blue-and-white porcelain lake pigment, an azine pigment, a nitroso pigment, a nitro pigment, a natural pigment, a fluorescent pigment, an inorganic pigment, carbon black, etc. can be used. A pigment may be used without carrying out surface treatment, may perform well-known surface treatment and may be used. A desirable thing is carbon black among these pigments.

[0185] As a metal particle, a metal particle given in JP,2001-205952,A is desirable. Ag, Au, Cu, Sb, germanium, and Pb are desirable, and, specifically, Ag, Au, and Cu are more desirable.

[0186] The light-and-heat conversion matter may be made to contain in the microcapsule of an image formation layer, and may be made to contain out of a microcapsule. When making it contain in the hydrophobic matter in a microcapsule, the oleophilic light-and-heat conversion matter is desirable, and when making it contain in the hydrophilic matrix besides a microcapsule, the light-and-heat conversion matter of water solubility or a hydrophilic property is desirable. In addition, since the above-mentioned light-and-heat conversion matter attains much more high sensitivity-ization, in addition to an image formation layer, it can also be added in a hydrophilic layer.

[0187] Image formation layer solid content is desirable 0.01 to 50%, and, in the case of a color, in the case of a pigment, these colors or pigments etc. can be especially used at 3.1 - 10% of a rate preferably 0.5 to 10% 0.1 to 10%. 10% or more of the image formation layer total solids of the addition of a metal particle are desirable.

[0188] The image formation layer of this invention can add a binder polymer (a binder polymer (H) may be called hereafter) for improvement in on-board development nature, or the film strength of an image formation layer. On-board development nature is good and what has not carried out three-dimension bridge formation as a binder polymer (H) is desirable. In the image formation layer of this invention, the above-mentioned microcapsule may serve as a gestalt distributed and contained in a binder polymer, or may serve as a gestalt which the above-mentioned microcapsule bound to the binder polymer, and fixed in the hydrophilic layer.

[0189] As a binder polymer (H), what has hydrophilic groups, such as hydroxyl, a carboxyl group, a hydroxyethyl radical, a hydroxypropyl radical, an amino group, an aminoethyl radical, an aminopropyl radical, and a carboxymethyl radical, for example is desirable.

[0190] As an example of a binder polymer (H), gum arabic, casein,

---

Since it became timeout time, translation result display processing is stopped.

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-312159

(P2003-312159A)

(43) 公開日 平成15年11月6日 (2003.11.6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
B 4 1 N 1/14		B 4 1 N 1/14	2 H 0 2 5
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00	5 0 3 2 H 0 9 6
7/004	5 0 5	7/004	5 0 5 2 H 1 1 4
7/11	5 0 3	7/11	5 0 3

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2002-184872 (P2002-184872)	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成14年6月25日 (2002.6.25)	(72) 発明者	田代 宏 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写 真フイルム株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2002-48053 (P2002-48053)	(74) 代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平 (外4名)
(32) 優先日	平成14年2月25日 (2002.2.25)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷用原版

## (57) 【要約】

【課題】 露光後、処理を行うことなくそのまま印刷機に装着して印刷可能な平版印刷用原版であって、良好な機上現像性を有し、印刷における汚れ難さ及び細かい網点や細線の強度を含んだ耐刷性が改良された平版印刷用原版を提供する。

【解決手段】 耐水性支持体上に親水層及び画像形成層をこの順に有する平版印刷用原版であって、親水層がフィラー及び親水性バインダーポリマーを含有し、画像形成層が疎水性物質を内包したマイクロカプセル及び光熱変換物質を含有することを特徴とする平版印刷用原版。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 耐水性支持体上に親水性層及び画像形成層をこの順に有する平版印刷用原版であって、親水性層がフィラー及び親水性バインダーポリマーを含有し、画像形成層が疎水性物質を内包したマイクロカプセル及び光熱変換物質を含有することを特徴とする平版印刷用原版。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、支持体上に親水性層及び画像形成層を有し、デジタル信号に基づいた走査による露光後、印刷機上で現像が可能であり、高耐刷性で印刷汚れにくい平版印刷用原版に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、平版印刷版は、印刷過程で湿し水をはじきインクを受容する疎水性（親油性）の画像部と湿し水を受容する親水性の非画像部とから成る。このような平版印刷版は、従来、親水性支持体上に親油性の感光性樹脂層を設けた P S 版をリスフィルムを介してマスク露光した後、非画像部の感光性樹脂層を現像液で溶解除去することにより作製していた。

【0003】近年、画像情報をコンピュータを用いて電子的に処理、蓄積、出力する、デジタル化技術が広く普及し、その結果、レーザー光のような指向性の高い光をデジタル化された画像情報に応じて走査し、リスフィルムを介することなく、平版印刷用原版に対して直接画像形成を行うコンピュータ・トゥ・プレート（CTP）技術が開発されてきた。

【0004】他方、従来の P S 版による印刷版の製造は、露光の後、非画像部を溶解除去する工程が不可欠であり、さらに通常は、現像処理された印刷版を水洗したり、界面活性剤を含有するリンス液、アラビアガム、澱粉誘導体等を含む不感脂化液で処理した後処理工程も必要であった。このような付加的な湿式の処理は、煩雑であり、特に近年大きな関心事となっている地球環境への配慮から、改善の望まれてきた従来技術に対するもう一つの課題である。

【0005】従って、処理の簡素化、乾式化又は無処理化は、このような環境面と先述のデジタル化に伴った工程のさらなる合理化の両方の観点から、従来にも増して強く望まれるようになってきた。すなわち、画像記録後、湿式処理なしでそのまま印刷に使用できる CTP システム向け印刷用原版が望まれている。

【0006】処理工程をなくす方法の一つに、露光済みの印刷版用原版を印刷機のシリンダーに装着し、シリンダーを回転しながら湿し水及び／又はインキを供給することによって、印刷版用原画面像形成層の非画像部分を除去する機上現像と呼ばれる方法がある。すなわち、印刷版用原版を露光後、そのまま印刷機に装着し、通常の印刷準備過程の中で処理が完了する方式である。

【0007】このような機上現像に適した CTP 用の平版印刷用原版として、例えば、日本特許 2938397 号に、親水性バインダーポリマー中に熱可塑性疎水性重合体微粒子を分散させた感光層を親水性支持体上に設けた平版印刷版が記載されている。この公報には、該平版印刷版において、赤外線レーザー露光して熱可塑性疎水性重合体微粒子を熱により合体（融着）させて画像形成した後、印刷機の版胴に版を取り付け、湿し水及び／又はインキを供給することにより機上現像できることが記載されている。

【0008】また、特開 2001-162961 号には、支持体上に、疎水性成分を内包するマイクロカプセル及び親水性バインダーポリマーを含有し画像形成を行う親水性層を有する感熱性平版印刷用原版が機上現像できることが記載されている。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記のごとき従来技術による平版印刷用原版では、まだなお印刷における汚れ難さ及び細小網点や細線の強度などの印刷性能が不十分であった。本発明の目的は、この問題を解決することにある。すなわち、良好な機上現像性を有し、印刷における汚れ難さ及び細小網点や細線の強度等の耐刷性が改良された平版印刷用原版を提供することにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意検討の結果、親水性層及び画像形成層を有する層構成の平版印刷用原版において、親水性層にフィラーを加えて親水性層表面を粗面にすることが目的の達成に有効であることを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明は以下の通りである。

【0011】1. 耐水性支持体上に親水性層及び画像形成層をこの順に有する平版印刷用原版であって、親水性層がフィラー及び親水性バインダーポリマーを含有し、画像形成層が疎水性物質を内包したマイクロカプセル及び光熱変換物質を含有することを特徴とする平版印刷用原版。

【0012】2. フィラーが無機物を含有することを特徴とする前記 1 記載の平版印刷用原版。

【0013】3. 前記親水性バインダーポリマーが、ゼラチンであることを特徴とする前記 1 又は前記 2 に記載の平版印刷用原版。

## 【0014】

一般式 (I) 
$$-Si(R^{10})_j(OX)_{3-j}$$

【0015】式 (I) 中、 $R^{10}$  は水素原子又は炭素数 1 ～ 12 の炭化水素基を表す。X は炭素数 1 ～ 12 の脂肪族基を表す。j は 0、1 又は 2 を表す。より好ましくは 0 又は 1 を表す。

【0016】4. 前記親水性バインダーポリマーが、金属原子及び半金属原子から選ばれる少なくとも一つの原子が酸素原子を介して繋がった結合を有するポリマー

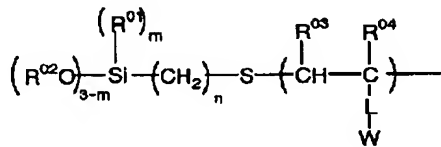


と、該ポリマーと水素結合を形成し得る基を有する有機ポリマー（A）及び下記一般式（II）で示される末端にシランカップリング基を有する有機ポリマー（B）から選ばれる少なくとも一つの有機ポリマーとの複合体であることを特徴とする前記 1 から前記 3 のいずれかに記載の平版印刷用原版。

【0017】

【化 1】

一般式（II）



【0018】〔式（II）中、 $\text{R}^{\text{01}}$ 、 $\text{R}^{\text{02}}$ 、 $\text{R}^{\text{03}}$  および  $\text{R}^{\text{04}}$  はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数 1～8 の炭化水素基を表し、 $m$  は 0、1 又は 2 を表し、 $n$  は 1～8 の整数を表す。 $l$  は単結合又は有機連結基を表し、 $W$  は  $\text{NHCOR}^{\text{05}}$ 、 $\text{CONH}_2$ 、 $\text{CON}(\text{R}^{\text{05}})_2$ 、 $\text{COR}^{\text{05}}$ 、 $\text{OH}$ 、 $\text{CO}_2\text{M}$  又は  $\text{SO}_3\text{M}$  を表し、ここで、 $\text{R}^{\text{05}}$  は炭素数 1～8 のアルキル基を表し、 $M$  は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はオニウムを表す。〕

【0019】5. 前記親水性層表面に、親水性官能基を有する高分子化合物が化学的に結合されている表面グラフト親水性層が設けられていることを特徴とする前記 1 から前記 4 のいずれかに記載の平版印刷用原版。

【0020】6. 前記親水性官能基を有する高分子化合物が、該高分子化合物鎖の末端で、直接、又は親水性層に化学的に結合している他の結合用高分子化合物を介して、親水性層に結合している直鎖状高分子化合物であることを特徴とする前記 5 記載の平版印刷用原版。

【0021】7. 前記金属原子及び半金属原子から選ばれた少なくとも一つの原子が酸素原子を介して繋がった結合を含有するポリマーが、下記一般式（III）で示される少なくとも 1 種の化合物の加水分解重縮合によって得られるポリマーであることを特徴とする前記 1 から前記 6 のいずれかに記載の平版印刷用原版。

【0022】一般式（III）  $\left( \text{R}^{\text{0}} \right)_k \text{M}^{\text{0}} \left( \text{Y} \right)_z$

【0023】〔一般式（III）中、 $\text{R}^{\text{0}}$  は水素原子、炭化水素基又はヘテロ環基を表し、 $Y$  は反応性基を表し、 $M^{\text{0}}$  は 3～6 価の金属又は半金属を表し、 $z$  は  $M^{\text{0}}$  の価数を表し、 $k$  は 0、1、2、3、又は 4 を表す。但し、 $z-k$  は 2 以上である。〕

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【親水性層】本発明の親水性層は、フィラーを分散又は溶解した親水性バインダーポリマーを硬化して得られ

る、実質的に水不溶性の硬化膜である。この親水性層は、必要に応じて、架橋剤（又は硬化剤）や他のポリマーを含有していてもよい。本発明の親水性層には、少なくとも 1 種のフィラーが含有される。かかるフィラーとしては、無機フィラー、有機フィラー、無機-有機複合フィラー等のいずれでもよく、またこれらの内の 2 種以上を混合して用いてもよい。好ましくは無機物を含有するフィラーである。

【0025】無機フィラーとしては、金属及び金属化合物、例えば、酸化物、複合酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、ケイ酸塩、リン酸塩、窒化物、炭化物、硫化物及びこれらの少なくとも 2 種以上の複合物等が挙げられ、具体的には、硝子、酸化亜鉛、アルミナ、酸化ジルコン、酸化錫、チタン酸カリウム、チタン酸ストロンチウム、硼酸アルミニウム、酸化マグネシウム、硼酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化チタン、塩基性硫酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム、窒化珪素、窒化チタン、窒化アルミ、炭化珪素、炭化チタン、硫化亜鉛及びこれらの少なくとも 2 種以上の複合物等が挙げられる。好ましくは、硝子、アルミナ、チタン酸カリウム、チタン酸ストロンチウム、硼酸アルミニウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム、硫酸カルシウム等が挙げられる。

【0026】有機フィラーとしては、例えば合成樹脂粒子、天然高分子粒子等が挙げられ、好ましくはアクリル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンイミン、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリウレア、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、デンプン、キチン、キトサン等の樹脂粒子であり、より好ましくはアクリル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等の樹脂粒子が挙げられる。

【0027】無機-有機複合フィラーとしては、例えば、上記有機フィラーと無機フィラーの複合物が挙げられ、無機フィラーとしては、金属粉体、金属化合物（例えば、酸化物、窒化物、硫化物、炭化物及びこれらの複合物等）の粒子が挙げられ、好ましくは酸化物及び硫化物等であり、より好ましくはガラス、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{CuS}$  等の粒子が挙げられる。

【0028】フィラーの大きさは、平均粒子径が 0.01～50  $\mu\text{m}$  であることが好ましく、より好ましくは、平均粒子径が 0.03～20  $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは、平均粒子径が 0.05～10  $\mu\text{m}$  である。これらの範囲内とすることにより、上記本発明の効果がより有効に発現



される。

【0029】親水性バインダーポリマーと全フィラー成分の混合比（質量比）は、バインダーポリマー／全フィラーとして、好ましくは80／20～5／95、より好ましくは70／30～5／95、更に好ましくは60／40～5／95である。

【0030】次に本発明の親水性層に供される親水性バインダーポリマーについて説明する。本発明の親水性バインダーポリマーは公知のものを好適に用いることができるが、特に好ましい態様として、下記（1）及び（2）が挙げられる。

【0031】（1）ゼラチンを主成分とするもの（以下、「ゼラチン系バインダー」と称することもある）。

【0032】（2）金属原子及び半金属原子から選ばれた少なくとも一つの原子が酸素原子を介して繋がった結合を有するポリマーと、このポリマーと水素結合を形成し得る基を有する有機ポリマー（A）及び上記一般式

（II）で示される末端にシランカップリング基を有する有機ポリマー（B）よりなる群から選ばれる少なくとも一つの有機ポリマーとの複合ポリマーを主成分とするもの（以下、「無機-有機の複合ポリマー系バインダー」と称することもある）。

【0033】以下、（1）及び（2）について、詳細に説明する。

【0034】（1）「ゼラチン系バインダー」

このゼラチン系バインダーでは、親水性バインダーポリマーとして、ゼラチンが用いられる。ゼラチンを用いることにより、親水性層用分散物の分散が容易となり、本発明に供されるフィラーの均一分散性が良好となる。

【0035】本発明に供されるゼラチンとは、誘導タンパク質の一種であり、コラーゲンから製造されるゼラチンと称されるものであれば特に限定されるものではない。好ましくは、淡色、透明、無味、無臭の外観を示すものである。更には、写真乳剤用ゼラチンが、水溶液とした場合の粘度、ゲルのゼリー強度等の物性が一定の範囲内にあることからより好ましい。

【0036】また、ゼラチン硬化性化合物の併用により、親水性層を硬化して、耐水性が良好なものとなる。

【0037】ゼラチン硬化性化合物としては、従来公知の化合物を用いることができる。例えば、T. H. James「The Theory of the Photographic Process」第2章セクション III、Macmillan Publishing Co. Inc. (1977年刊)、リサーチ・ディスクロージャー誌 No.17643, P 26 (1970年12月発行) 等に記載されている。好ましくは、スクシナルデヒド、グルタルアルデヒド、アジポアルデヒドのジアルデヒド類、ジケトン類（例えば、2, 3-ブタンジオン、2, 5-ヘキサジオン、3-ヘキセン-2, 5-ジオン、1, 2-シクロペンタンジオン等）、電子吸引基を隣接結合した二重結合を2個以上有する活性オレフィン化合物等が挙げられる。

【0038】ゼラチン硬化性化合物は更に好ましくは、一般式（V）で示される二重結合基を分子中に2個以上含有する化合物である。

【0039】一般式（V）  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{W}^0-$

【0040】式（V）中、 $\text{W}^0$  は、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{OSO}_2-$ 、 $-\text{CONR}^{31}-$ 又は $-\text{SO}_2\text{NR}^{31}-$ を表す。但し、 $\text{R}^{31}$  は、水素原子又は炭素数1～8の脂肪族基を表す。

【0041】式（V）において、好ましくは $\text{R}^{31}$  は、水素原子又は炭素数1～6の置換されてもよいアルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、メチロール基、2-クロロエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、2-カルボキシエチル基、3-メトキシプロピル基等）を表し、 $\text{W}^0$  は、好ましくは $-\text{SO}_2-$ を表す。

【0042】具体的には、例えば、レゾルシノールビス（ビニルスルホナート）、4, 6-ビス（ビニルスルホニル）-m-キシレン、ビス（ビニルスルホニルアルキル）エーテルあるいはアミン、1, 3, 5-トリス（ビニルスルホニル）ヘキサヒドロ-s-トリアジン、1, 3, 5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、ジアクリルアミド、1, 3-ビス（アクリロイル）尿素、N, N'-ビスマレイミド類等が挙げられる。

【0043】ゼラチン硬化性化合物は、ゼラチン100質量部に対して、0.5～20質量部が好ましい。より好ましくは、0.8～10質量部である。この範囲内において、得られた親水性層は膜強度が保持され、優れた耐水性を示すと同時に、親水性を疎害しない。

【0044】更に、本発明のゼラチン系バインダーは、他のポリマーとして、特定の置換基からなるシリル官能基で変性された親水性樹脂（以下、「親水性樹脂（C）」と称することもある）を含有することが好ましい。好ましい親水性樹脂（C）としては、下記一般式（I）で示されるシリル官能基で変性された親水性樹脂が挙げられる。

【0045】

一般式（I）  $-\text{Si}(\text{R}^{10})_i(\text{OX})_{3-j}$

【0046】式（I）中、 $\text{R}^{10}$  は水素原子又は炭素数1～12の炭化水素基を表す。Xは炭素数1～12の脂肪族基を表す。jは0、1又は2を表す。より好ましくは0又は1を表す。

【0047】式（I）において $\text{R}^{10}$  が示す好ましい炭化水素基としては、炭素数1～12の置換されてもよいアルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシエチル基、2-シアノエチル基、2-エトキシエチル基、3, 6-ジオキソヘプチル基、3-スルホプロピル基、2-カルボキシエチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、3-クロロプロピル

基、3-ブロモプロピル基、2, 3-ジヒドロキシプロピル基、トリフロロエチル基等)、炭素数3~12の置換されてもよいアルケニル基(例えばプロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基等)、炭素数7~12の置換されてもよいアラルキル基(例えば、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、クロロベンジル基、プロモベンジル基、メチルベンジル基、エチルベンジル基、メトキシベンジル基、ジメチルベンジル基、ジメトキシベンジル基、カルボキシベンジ

ル基等)、炭素数5~8の置換されてもよい脂環式基(例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-シクロヘキシルエチル基、2-シクロペンチルエチル基等)、炭素数6~12の置換されてもよい芳香族基(例えばフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、オクチルフェニル基、ドデシルフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ブトキシフェニル基、デシルオキシフェニル基、クロロフェニル基、ジクロロフェニル基、プロモフェニル基、シアノフェニル基、アセチルフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基、ブトキシカルボニルフェニル基、アセトアミドフェニル基、プロピオアミドフェニル基、カルボキシフェニル基、スルホフェニル基、カルボキシメチルフェニル基等)等が挙げられる。

【0048】式(1)におけるXは、炭素数1~12の脂肪族基を表す。好ましくは炭素数1~8の置換されてもよいアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、3-メトキシプロピル基、3, 6-ジオキサペプチル基、2-オキソブチル基等)、炭素数3~8の置換されてもよいアルケニル基(例えばプロピル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基等)、炭素数7~12の置換されてもよいアラルキル基(例えばベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、クロロベンジル基、プロモベンジル基、メチルベンジル基、エチルベンジル基、メトキシベンジル基、ジメチルベンジル基、ジメトキシベンジル基等)、炭素数5~8の置換されてもよい脂環式基(例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等)が挙げられる。Xのより好ましい脂肪族基としては、炭素数1~4の置換されてもよいアルキル基が挙げられる。

【0049】一般式(1)で示されるシリル官能性基を含有する有機ポリマーは公知の方法で合成することができる。例えば、「反応性ポリマーの合成と応用」(株)シーエムシー刊(1989年)、特公昭46-30711号、特開昭5-32931号等に記載の方法に従って、ポリマー中のヒドロキシ基をシリル官能性基に変性する

ことにより容易に得られる。ヒドロキシ基含有樹脂としては、天然高分子、半合成高分子、合成高分子のいずれでもよく、具体的には、経営開発センター出版部編「水溶性高分子・水分散型樹脂総合技術資料集」経営開発センター出版部刊(1981年)、長友新治「新・水溶性ポリマーの応用と市場」(株)シーエムシー刊(1988年)、「機能性セルロースの開発」(株)シーエムシー刊(1985年)、小竹無二雄監修「大有機化学第19巻:天然高分子化合物I」朝倉書店(1960年)等に記載のものが挙げられる。

【0050】例えば、天然及び半合成の高分子としては、セルロース、セルロース誘導体(セルロースエステル類;硝酸セルロース、硫酸セルロース、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、コハク酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸コハク酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、酢酸フタル酸セルロース等、セルロースエーテル類;メチルセルロース、エチルセルロース、シアノエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース等)、デンプン、デンプン誘導体(酸化デンプン、エステル化デンプン類;硝酸、硫酸、リン酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、コハク酸等のエステル化体、エーテル化デンプン類;メチル化、エチル化、シアノエチル化、ヒドロキシアリル化、カルボキシメチル化等の誘導体)、アルギン酸、ペクチン、カラギーナン、タマリンドガム、天然ガム類(アラビアガム、グアーガム、ローカストビーンガム、トランガントガム、キサンタンガム等)、プルラン、デキストラン、カゼイン、ゼラチン、キチン、キトサン等が挙げられる。

【0051】合成高分子としては、例えばポリビニルアルコール、ポリアルキレングリコール[ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、(エチレングリコール/プロピレングリコール)共重合体等]、アリルアルコール共重合体、アクリル酸共重合体、メタクリル酸共重合体、ヒドロキシ基を少なくとも1種含有するアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルの重合体または共重合体[エステル置換基として、例えば2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、2, 3-ジヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシ-2-ヒドロキシメチル-2-メチルプロピル基、3-ヒドロキシ-2, 2-ジ(ヒドロキシメチル)プロピル基、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基等]、ヒドロキシ基を少なくとも1種含有するアクリルアミドもしくはメタクリルアミドのN-置換体の重合体又は共重合体[N-置換基として、例えばモノメチロール基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル基、2, 3, 4, 5, 6-ペンタヒドロキシペンチル基等]等が挙げられ

る。但し、合成高分子としては、繰り返し単位の側鎖置換基中に少なくとも1個のヒドロキシ基を含有するものであれば、特に限定されるものではない。

【0052】親水性樹脂(C)の重量平均分子量は、好ましくは $10^3 \sim 10^6$ 、より好ましくは $5 \times 10^3 \sim 4 \times 10^5$ である。親水性樹脂(C)におけるシリル官能性基の含有量は、シリル官能性基を有する単位成分として、通常0.01~50mol%、好ましくは0.1~20mol%、更に好ましくは0.2~15mol%である。親水性樹脂(C)が多糖、蛋白質の場合には、単位成分はその構成単糖、アミノ酸を指す。但し、これら単位成分はシリル官能性基を複数有していてもよい。

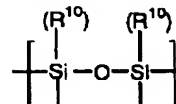
【0053】該官能性基は、重合体の繰り返し単位中の側鎖または重合体主鎖の末端に直接結合してもよいし、連結基を介して結合してもよい。かかる連結基としては、いずれの結合基でもよいが、例えば具体的に挙げるとすれば、 $-O-$ 、 $-CR^{31}R^{32}-$ 〔ここで、 $R^{31}$ 及び $R^{32}$ は同じでも異ってもよく、各々水素原子、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、 $-OH$ 基、シアノ基、アルキル基(メチル基、エチル基、2-クロロエチル基、2-ヒドロキシエチル基、プロピル基、ブチル基、等)、アラルキル基(ベンジル基、フェネチル基等)、フェニル基等を表す〕、 $-S-$ 、 $-NR^{33}-$ 〔ここで $R^{33}$ は水素原子又は炭化水素基(炭化水素基として具体的には炭素数1~8の炭化水素基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、2-メトキシエチル基、2-クロロエチル基、2-シアノエチル基、ベンジル基、メチルベンジル基、フェネチル基、フェニル基、トリル基、クロロフェニル基、メトキシフェニル基等)が挙げられる)を表す〕、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONR^{33}-$ 、 $-SO_2NR^{33}-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NHCONH-$ 、 $-NHCOCOO-$ 、 $-NHCO_2-$ 、 $-CONHCOO-$ 、 $-CONHCONH-$ 、等の結合基の単独又はこれらの2以上の組合せにより構成された連結基等が挙げられる。

【0054】上記一般式(I)で示されるシリル官能性基を含有する親水性樹脂(C)は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの親水性樹脂(C)を用いることにより、塗膜を形成後の加熱乾燥の工程で $[-Si(R^{10})_j(OX)_{3-j}]$ 基の縮合反応により容易に式(IV)で示されるシロキサン結合を形成し、樹脂間の橋架けが起こり、膜を硬化して親水性層の膜強度が十分に保持される。本発明の画像形成層(上層)と親水性層の表面は十分に親水性であると同時に、密着性が極めて良好となる。

【0055】

【化2】

一般式(IV)



【0056】更に、ゼラチン系バインダーを用いた親水性層には、平均粒子径5~50nmの無機顔料超微粒子を併用することが好ましい。このコロイド状無機顔料超微粒子としては、従来公知の化合物が挙げられる。好ましくは、シリカゾル、アルミナゾル、酸化チタン、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウムである。より好ましくは、シリカゾル及び/又はアルミナゾルである。

【0057】また本発明において、フィラーと無機顔料超微粒子の存在割合は40~70対60~30の質量比であり、好ましくは45~60対55~40質量比である。使用割合をこの範囲内に調整することにより、親水性層の膜強度が十分に保持されるとともに、印刷版としての保水性和耐刷性が良好なものとなる。

【0058】その他、ゼラチン系バインダーを用いた親水性層には、膜強度をより向上させるために架橋剤を添加してもよい。架橋剤としては、通常架橋剤として用いられる化合物を挙げることができる。具体的には、前記の山下晋三、金子東助編「架橋剤ハンドブック」、高分子学会編「高分子データハンドブック、基礎編」等に記載されている化合物を用いることができる。

【0059】例えば、塩化アンモニウム、金属イオン、有機過酸化化合物、ポリイソシアナート系化合物(例えばトリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、トリフェニルメタントリイソシアナート、ポリメチレンフェニルイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、高分子ポリイソシアナート等)、ポリオール系化合物(例えば、1,4-ブタンジオール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、1,1,1-トリメチロールプロパン等)、ポリアミン系化合物(例えば、エチレンジアミン、γ-ヒドロキシプロピル化エチレンジアミン、フェニレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、変性脂肪族ポリアミン類等)、ポリエポキシ基含有化合物及びエポキシ樹脂(例えば、垣内弘編著「新エポキシ樹脂」昭晃堂(1985年刊)、橋本邦之編著「エポキシ樹脂」日刊工業新聞社(1969年刊)等に記載された化合物類)、メラミン樹脂(例えば、三輪一郎、松永英夫編著「ユリア・メラミン樹脂」日刊工業新聞社(1969年刊)等に記載された化合物類)、ポリ(メタ)クリレート系化合物(例えば、大河原信、三枝武夫、東村敏延編「オリゴマー」講談社(1976年刊)、大森英三「機能性アクリル系樹脂」テクノシステム(1985年刊)等に記載された化合物類)が挙げられる。

【0060】また、本発明のゼラチン系バインダーを用

11

いた親水性層には、親水性層塗布分散物の塗布性を良好とするために、界面調節剤（製面剤）、消泡剤、膜 pH を調整するための緩衝剤等の各種添加剤を併用してもよい。

【0061】本発明におけるゼラチン系バインダーを用いた親水性層の厚さは、1 m<sup>2</sup> 当たりの親水性層組成物の塗布量（乾燥後）で示して、0.5～30 g 程度とすることが好ましい。

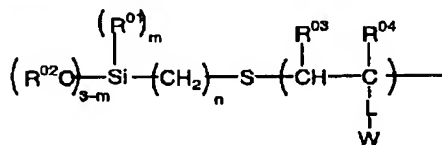
【0062】(2) 「無機-有機の複合ポリマー系バインダー」

この無機-有機の複合ポリマー系バインダーでは、親水性バインダーポリマーとして、金属原子及び／又は半金属原子が酸素原子を介して繋がった結合を含有するポリマー（以下、「(半)金属含有ポリマー」と称することもある）と、このポリマーと水素結合を形成し得る基を有する有機ポリマー（A）及び下記一般式（II）で示される重合体主鎖の末端にシランカップリング基を有する有機ポリマー（B）から選ばれる少なくとも1種の有機ポリマーとの複合体である。

【0063】

【化3】

一般式（II）



【0064】〔式（II）中、R<sup>01</sup>、R<sup>02</sup>、R<sup>03</sup> および R<sup>04</sup> はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数 1～8 の炭化水素基を表し、m は 0、1 又は 2 を表し、n は 1～8 の整数を表す。L は単結合又は有機連結基を表し、W は -NHCOR<sup>05</sup>、-CONH<sub>2</sub>、-CON(R<sup>06</sup>)<sub>2</sub>、-COR<sup>06</sup>、-OH、-CO<sub>2</sub>M 又は -SO<sub>3</sub>M を表し、ここで、R<sup>06</sup> は炭素数 1～8 のアルキル基を表し、M は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はオニウムを表す。〕

【0065】「(半)金属含有ポリマーと有機ポリマーとの複合体」とは、ゾル状物質及びゲル状物質を含む意味に用いる。(半)金属含有ポリマーは「酸素原子-金属原子又は半金属原子-酸素原子」から成る結合を主として含有するポリマーを示す。ここで、(半)金属含有ポリマーは、金属原子及び半金属原子の両方を含有していてもよい。好ましくは、半金属原子のみを含有するポリマー、半金属原子と金属原子とを含有するポリマーである。

【0066】(半)金属含有ポリマーは、下記一般式（III）で示される化合物の加水分解重縮合によって得られるポリマーであることが好ましい。ここで、加水分解重縮合とは、反応性基が酸性ないし塩基性条件下で、加水分解、縮合を繰り返し、重合していく反応である。

12

【0067】一般式（III） (R<sup>0</sup>)<sub>k</sub>M<sup>0</sup>(Y)<sub>z</sub>

【0068】〔一般式（III）中、R<sup>0</sup> は水素原子、炭化水素基又はヘテロ環基を表し、Y は反応性基を表し、M<sup>0</sup> は 3～6 価の金属又は半金属を表し、z は M<sup>0</sup> の価数を表し、k は 0、1、2、3、又は 4 を表す。但し、z-k は 2 以上である。〕

【0069】上記化合物は、単独または 2 種以上を組み合わせ（半）金属含有ポリマーの製造に用いられる。

【0070】以下に一般式（III）で示される（半）金属化合物について詳しく説明する。一般式（III）中の R<sup>0</sup> は、好ましくは、炭素数 1～12 の置換されてもよい直鎖状もしくは分岐状のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基等；これらの基に置換され得る基としては、ハロゲン原子（塩素原子、フッ素原子、臭素原子）、ヒドロキシ基、チオール基、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、エポキシ基、-OR' 基（R' は、炭化水素基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、2-ヒドロキシエチル基、3-クロロプロピル基、2-シアノエチル基、N、N-ジメチルアミノエチル基、2-ブロモエチル基、2-（2-メトキシエチル）オキシエチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、3-カルボキシプロピル基、ベンジル基等を示す）、-OCOR' 基、-COOR' 基、-COR' 基、-N(R'')<sub>2</sub>（R'' は、水素原子又は前記 R' と同一の内容を表し、各々同じでも異なってもよい）、-NHCONHR' 基、-NHCOOR' 基、-Si(R')<sub>3</sub> 基、-CONHR'' 基、-NHCOR' 基等が挙げられる。これらの置換基はアルキル基中に複数置換されてもよい）、

【0071】炭素数 2～12 の置換されてもよい直鎖状又は分岐状のアルケニル基（例えば、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、デセニル基、ドデセニル基等、これらの基に置換される基としては、前記アルキル基に置換される基と同一の内容のものが挙げられ、又複数置換されていてもよい）、炭素数 7～14 の置換されてもよいアラルキル基（例えば、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、2-ナフチルエチル基等；これらの基に置換される基としては、前記アルキル基に置換される基と同一の内容のものが挙げられ、又複数置換されてもよい）、炭素数 5～10 の置換されてもよい脂環式基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-シクロヘキシルエチル基、2-シクロペンチルエチル基、ノルボニル基、アダマンチル基等、これらの基に置換される基としては、前記アルキル基の置換基と同一の内容のものが挙げられ、又複数置換され

てもよい)、炭素数6~12の置換されてもよいアリール基(例えばフェニル基、ナフチル基で、置換基としては前記アルキル基に置換される基と同一の内容のものが挙げられ、また複数置換されてもよい)、

【0072】又は、窒素原子、酸素原子及びイオウ原子から選ばれる少なくとも1種の原子を含有する縮環してもよいヘテロ環基(例えばヘテロ環としては、ピラン環、フラン環、チオフェン環、モルホリン環、ピロール環、チアゾール環、オキサゾール環、ピリジン環、ピペリジン環、ピロリドン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノリン環、テトラヒドロフラン環等で、置換基を含有してもよい。置換基としては、前記アルキル基中の置換基と同一の内容のものが挙げられ、又複数置換されてもよい)を表す。

【0073】反応性基Yは、好ましくは、ヒドロキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表す)、 $-OR^{11}$ 基、 $-OCOR^{12}$ 基、 $-CH(COR^{13})(COR^{14})$ 基、 $-CH(COR^{13})(COOR^{14})$ 基又は $-N(R^{15})(R^{16})$ 基を表す。

【0074】 $-OR^{11}$ 基において、 $R^{11}$ は炭素数1~10の置換されてもよい脂肪族基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘプテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、デセニル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、2-メトキシエチル基、2-(メトキシエチルオキシ)エチル基、2-(N,N-ジエチルアミノ)エチル基、2-メトキシプロピル基、2-シアノエチル基、3-メチルオキシプロピル基、2-クロロエチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、シクロオクチル基、クロロシクロヘキシル基、メトキシシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、ジメトキシベンジル基、メチルベンジル基、プロモベンジル基等が挙げられる)を表す。

【0075】 $-OCOR^{12}$ 基において、 $R^{12}$ は、 $R^{11}$ と同様の脂肪族基又は炭素数6~12の置換されてもよい芳香族基(芳香族基としては、前記 $R^0$ 中のアリール基で例示したと同様のものが挙げられる)を表す。

【0076】 $-CH(COR^{13})(COR^{14})$ 基及び $-CH(COR^{13})(COOR^{14})$ 基において、 $R^{13}$ は炭素数1~4のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等)又はアリール基(例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基等)を表し、 $R^{14}$ は炭素数1~6のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等)、炭素数7~12のアラルキル基(例えば、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、メチルベンジル基、メトキシベンジル基、カルボキシベンジル基、クロロベンジル基等)又はアリール基(例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、メトキシフェ

ニル基、クロロフェニル基、カルボキシフェニル基、ジエトキシフェニル基等)を表す。

【0077】また、 $-N(R^{15})(R^{16})$ 基において、 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ は、互いに同じでも異なってもよく、各々、好ましくは水素原子又は炭素数1~10の置換されてもよい脂肪族基(例えば、前記の $-OR^{11}$ 基の $R^{11}$ と同様の内容のものが挙げられる)を表す。より好ましくは、 $R^{15}$ と $R^{16}$ の炭素数の総和が12ケ以内である。

【0078】(半)金属 $M^0$ は、好ましくは、遷移金属、希土類金属、周期表III~V族の金属又は半金属が挙げられる。より好ましくはAl、Si、Sn、Ge、Ti、Zr等が挙げられ、更に好ましくはAl、Si、Sn、Ti、Zr等が挙げられる。特にSiが好ましい。

【0079】一般式(III)で示される(半)金属化合物の具体例としては、以下のものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0080】メチルトリクロルシラン、メチルトリプロムシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリt-ブトキシシラン、エチルトリクロルシラン、エチルトリプロムシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリt-ブトキシシラン、n-プロピルトリクロルシラン、n-プロピルトリプロムシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリイソプロポキシシラン、n-プロピルトリt-ブトキシシラン、n-ヘキシルトリクロルシラン、n-ヘキシルトリプロムシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリエトキシシラン、n-ヘキシルトリイソプロポキシシラン、n-ヘキシルトリt-ブトキシシラン、n-デシルトリクロルシラン、n-デシルトリプロムシラン、n-デシルトリメトキシシラン、n-デシルトリエトキシシラン、n-デシルトリイソプロポキシシラン、n-デシルトリt-ブトキシシラン、n-オクタデシルトリクロルシラン、n-オクタデシルトリプロムシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリエトキシシラン、n-オクタデシルトリイソプロポキシシラン、n-オクタデシルトリt-ブトキシシラン、フェニルトリクロルシラン、フェニルトリプロムシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリt-ブトキシシラン、

【0081】テトラクロルシラン、テトラプロムシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、ジメチルジプロムシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジクロルシラ

ン、ジフェニルジプロピルシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルメチルジクロロシラン、フェニルメチルジプロピルシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、トリエトキシヒドロシラン、トリプロピルヒドロシラン、トリメトキシヒドロシラン、イソプロポキシヒドロシラン、トリイソプロポキシヒドロシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリプロピルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、トリフルオロプロピルトリクロロシラン、トリフルオロプロピルトリプロピルシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリイソプロポキシシラン、トリフルオロプロピルトリイソプロポキシシラン、

【0082】 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、

【0083】 $Ti(OR^{17})_4$  (ここで、 $R^{17}$  はアルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等) を表す)、 $TiCl_4$ 、 $Zn(OR^{17})_2$ 、 $Zn(CH_3COCHCOCH_3)_2$ 、 $Sn(OR^{17})_4$ 、 $Sn(CH_3COCHCOCH_3)_4$ 、 $Sn(OCOR^{17})_4$ 、 $SnCl_4$ 、 $Zr(OR^{17})_4$ 、 $Zr(CH_3COCHCOCH_3)_4$ 、 $Al(OR^{17})_3$ 。

【0084】次に、上記 (半) 金属含有ポリマーと複合

体を形成する有機ポリマー (有機ポリマー (A) 及び (B)) について説明する。

【0085】本発明の有機ポリマー (A) は、(半) 金属含有ポリマーと水素結合を形成し得る (以下、特定の結合基とも言う) を有する。この特定の結合基としては、好ましくは、アミド結合 (カルボン酸アミド結合及びスルホンアミド結合を含む)、ウレタン結合及びウレイド結合から選ばれる少なくとも一種の結合及び水酸基を挙げることができる。

【0086】有用な有機ポリマー (A) として、上記の特定の結合基を少なくとも 1 種、繰り返し単位成分としてポリマーの主鎖及び/又は側鎖に含有するものを挙げることができる。好ましくは、繰り返し単位成分として、 $-N(R^{18})CO-$ 、 $-N(R^{18})SO_2-$ 、 $-NHCONH-$  及び  $-NHCOO-$  から選ばれる少なくとも 1 種の結合がポリマーの主鎖及び/又は側鎖に存在する成分、及び/又は  $-OH$  基を含有する成分が挙げられる。上記アミド結合中の  $R^{18}$  は、水素原子又は有機残基を表し、有機残基としては、一般式 (III) 中の  $R^0$  における炭化水素基及びヘテロ環基と同一の内容のものが挙げられる。

【0087】ポリマー主鎖に本発明の特定の結合基を含有するポリマーとしては、 $-N(R^{18})CO-$  結合又は  $N(R^{18})SO_2-$  結合を有するアミド樹脂、 $-NHCONH-$  結合を有するウレイド樹脂、 $-NHCOO-$  結合を含有するウレタン樹脂等が挙げられる。

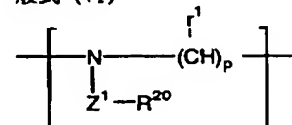
【0088】アミド樹脂製造に供されるジアミン類とジカルボン酸類又はジスルホン酸類、ウレイド樹脂に用いられるジイソシアナート類、ウレタン樹脂に用いられるジオール類としては、例えば高分子学会編「高分子データハンドブック基礎編」第 1 章 (株) 培風館刊 (1986 年)、山下晋三、金子東助編「架橋剤ハンドブック」大成社刊 (1981 年) 等に記載されている化合物を用いることができる。

【0089】また、他のアミド結合を有するポリマーとして、下記一般式 (VI) で示される繰り返し単位含有のポリマー、ポリアルキレンイミンの N-アシル化体又はポリビニルピロリドンとその誘導体が挙げられる。

【0090】

【化 4】

一般式 (VI)



【0091】式 (VI) 中、 $Z^1$  は  $-CO-$ 、 $-SO_2-$  又は  $-CS-$  を表す。 $R^{20}$  は式 (III) 中の  $R^0$  と同一の内容のものを表す。 $r^1$  は水素原子又は炭素数 1~6 のアルキル基 (例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブ

チル基、ペンチル基、ヘキシル基等)を表す。 $r'$ は同じでも異なってもよい。 $p$ は2又は3の整数を表す。

【0092】一般式(VI)で示される繰り返し単位を含有するポリマーのうち、 $Z'$ が $-CO-$ を表し、 $p$ が2を表すポリマーは、置換基を有していてもよいオキサゾリンを触媒の存在下で開環重合することにより得られる。触媒としては、例えば、硫酸ジメチル、 $p$ -トルエンスルホン酸アルキルエステルなどの硫酸エステルやスルホン酸エステル；ヨウ化アルキル(例えばヨウ化メチル)などのハロゲン化アルキル；フリーデルクラフツ触媒のうち金属フッ素化合物；硫酸、ヨウ化水素、 $p$ -トルエンスルホン酸などの酸や、これらの酸とオキサゾリンとの塩であるオキサゾリニウム塩などが使用できる。なお、このポリマーは単独重合体であってもよく、共重合体であってもよい。また、他のポリマーにこのポリマーがグラフトした共重合体であってもよい。

【0093】オキサゾリンの具体例としては、例えば、2-オキサゾリン、2-メチル-2-オキサゾリン、2-エチル-2-オキサゾリン、2-プロピル-2-オキサゾリン、2-イソプロピル-2-オキサゾリン、2-ブチル-2-オキサゾリン、2-ジクロロメチル-2-オキサゾリン、2-トリクロロメチル-2-オキサゾリン、2-ペンタフルオロエチル-2-オキサゾリン、2-フェニル-2-オキサゾリン、2-メトキシカルボニルエチル-2-オキサゾリン、2-(4-メチルフェニル)-2-オキサゾリン、2-(4-クロロフェニル)-2-オキサゾリンなどが挙げられる。好ましいオキサゾリンには、2-オキサゾリン、2-メチル-2-オキサゾリン、2-エチル-2-オキサゾリンなどが含まれる。このようなオキサゾリンのポリマーは一種又は二種以上使用できる。

【0094】一般式(VI)で示される繰り返し単位を有

する他のポリマーについても、オキサゾリンの代わりにチアゾリン、4,5-ジヒドロ-1,3-オキサジン又は4,5-ジヒドロ-1,3-チアジンを用いて同様に得ることができる。

【0095】ポリアルキレンイミンのN-アシル化体としては、カルボン酸ハライド類との高分子反応で得られる $-N(CO-R^{21})-$ を含むカルボン酸アミド体、又はスルホンハライド類との高分子反応で得られる $-N(SO_2-R^{21})-$ を含むスルホンアミド体(ここで、 $R^{21}$ は上記式(VI)における $R^{20}$ と同義である)が挙げられる。

【0096】また、ポリマーの側鎖に本発明の特定の結合基を含有するポリマーとしては、少なくとも1種の上記特定の結合基を有する成分を主成分として含有するものが挙げられる。このような成分としては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、クロトンアミド、ビニル酢酸アミド又は以下の化合物が挙げられる。但し、本発明は、これらに限定されるものではない。

【0097】なお、以下の構造式における記号は次の内容を表す。

$a'$ :  $-H$ 又は $-CH_3$

$T^0$ :  $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-(CH_2)_2OCH_3$ 、又は $-(CH_2)_2N(CH_3)_2$

$L^0$ :  $-C_4H_9$ 、 $-(CH_2)_2OCH_3$ 、 $-(CH_2)_2N(CH_3)_2$ 、ベンジル又は $-(CH_2)_4OH$

$L^1$ :  $-H$ 、 $L^0$ 又は $-(CH_2)_2CONH_2$

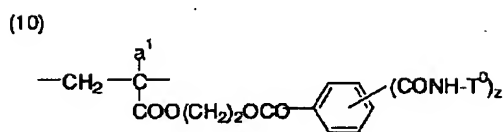
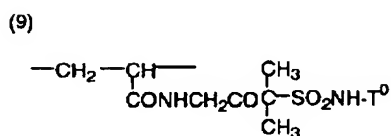
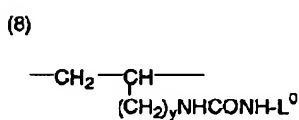
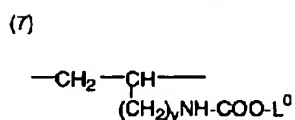
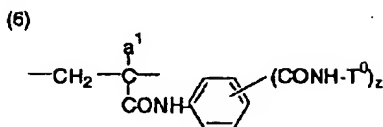
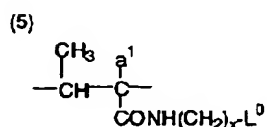
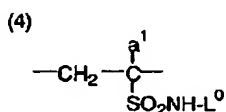
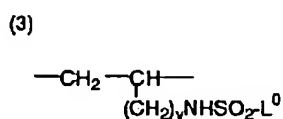
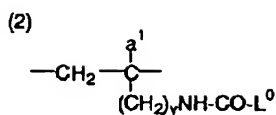
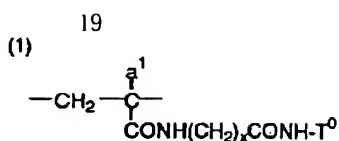
$x$ : 1~4の整数

$y$ : 0又は1

$z$ : 0、1又は2

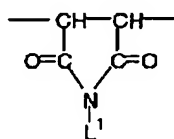
【0098】

【化5】



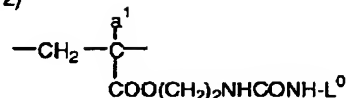
【0099】

(11)

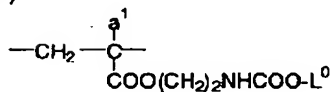


\* \* 【化6】

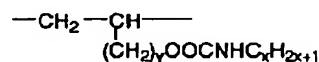
(12)



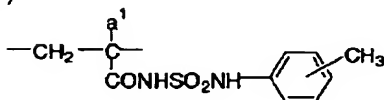
(13)



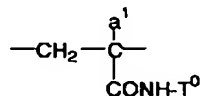
(14)



(15)



(16)



【0100】一方、水酸基含有の有機ポリマーとしては、天然水溶性高分子、半合成水溶性高分子、合成高分子のいずれでもよく、具体的には小竹無二雄監修「大有機化学19、天然高分子化合物I」朝倉書店刊（1960年）、経営開発センター出版部編「水溶性高分子・水分散型樹脂総合技術資料集」経営開発センター出版部刊

（1981年）、長友新治「新・水溶性ポリマーの応用と市場」（株）シーエムシー刊（1988年）、「機能性セルロースの開発」（株）シーエムシー刊（1985年）等に記載のものが挙げられる。

【0101】例えば、天然及び半合成の高分子としては、セルロース、セルロース誘導体（セルロースエステ



ル類；硝酸セルロース、硫酸セルロース、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、コハク酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸コハク酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、酢酸フタル酸セルロース等、セルロースエーテル類；メチルセルロース、エチルセルロース、シアノエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース等）、デンプン、デンプン誘導体（酸化デンプン、エステル化デンプン類；硝酸、硫酸、リン酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、コハク酸等のエステル化体、エーテル化デンプン類；メチル化、エチル化、シアノエチル化、ヒドロキシアルキル化、カルボキシメチル化等の誘導体）、アルギン酸、ペクチン、カラギーナン、タマリンドガム、天然ガム類（アラビアガム、グアーガム、ローカストビーンガム、トラカガントガム、キサンタンガム等）、プルラン、デキストラン、カゼイン、ゼラチン、キチン、キトサン等が挙げられる。

【0102】合成高分子としては、例えばポリビニルアルコール、ポリアルキレングリコール（ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、（エチレングリコール／プロピレングリコール）共重合体等）、アリルアルコール共重合体、水酸基を少なくとも1種含有のアクリル酸エステルあるいはメタクリル酸エステルの重合体もしくは共重合体（エステル置換基として、例えば2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、2, 3-ジヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシ-2-ヒドロキシメチル-2-メチルプロピル基、3-ヒドロキシ-2, 2-ジ（ヒドロキシメチル）プロピル基、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、等）、水酸基を少なくとも1種含有するアクリルアミド又はメタクリルアミドのN-置換体の重合体もしくは共重合体（N-置換基として、例えば、モノメチロール基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、1, 1-ビス（ヒドロキシメチル）エチル基、2, 3, 4, 5, 6-ペンタヒドロキシペンチル基、等）等が挙げられる。但し、合成高分子としては、繰返し単位の側鎖置換基中に少なくとも1個の水酸基を含有するものであれば、特に限定されるものではない。

【0103】上記の特定の結合基を有する有機ポリマー（A）の質量平均分子量は、好ましくは $10^3 \sim 10^6$ 、より好ましくは $10^3 \sim 4 \times 10^5$ である。

【0104】次に、本発明の一般式（II）で示される末端にシランカップリング基を有する有機ポリマー（B）について説明する。前記一般式（II）において、 $R^{01}$ 、 $R^{02}$ 、 $R^{03}$  および  $R^{04}$  はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数8以下の炭化水素基を表す。炭化水素基としては、アルキル基、アリール基などが挙げられ、中でも、炭素数8以下の、直鎖、分岐又は環状のアルキル基が好

ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロペンチル基等が挙げられる。 $R^{01}$ 、 $R^{02}$ 、 $R^{03}$  および  $R^{04}$  は、効果及び入手容易性の観点から、好ましくはそれぞれ水素原子、メチル基又はエチル基である。

【0105】これらの炭化水素基は更に置換基を有していてもよい。アルキル基が置換基を有するとき、置換アルキル基は置換基とアルキレン基との結合により構成され、ここで、置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられる。好ましい例としては、ハロゲン原子（-F、-Br、-Cl、-I）、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N-アルキルアミノ基、N, N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N, N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N, N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N'-アルキルウレイド基、N', N'-ジアルキルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N', N'-ジアリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、

【0106】N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N', N'-ジアルキル-N-アルキルウレイト基、N', N'-ジアルキル-N-アリールウレイド基、N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アリール-N-アリールウレイド基、N', N'-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N', N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基、

【0107】アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N, N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリー

ルカルバモイル基、N、N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基（ $-SO_3H$ ）及びその共役塩基基（以下、スルホナト基と称す）、アルコキシスルホニル基、アリールオキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N、N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N、N-ジアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスルフィナモイル基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N、N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N、N-ジアリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基ホスフォノ基（ $-PO_3H_2$ ）及びその共役塩基基（以下、ホスフォナト基と称す）、ジアルキルホスフォノ基（ $-PO_3$ （アルキル） $_2$ ）、ジアリールホスフォノ基（ $-PO_3$ （アリール） $_2$ ）、アルキルアリールホスフォノ基（ $-PO_3$ （アルキル）（アリール））、モノアルキルホスフォノ基（ $-PO_3H$ （アルキル））及びその共役塩基基（以後、アルキルホスフォナト基と称す）、モノアリールホスフォノ基（ $-PO_3H$ （アリール））及びその共役塩基基（以後、アリールホスフォナト基と称す）、ホスフォノオキシ基（ $-OPO_3H_2$ ）及びその共役塩基基（以後、ホスフォナトオキシ基と称す）、ジアルキルホスフォノオキシ基（ $-OPO_3$ （アルキル） $_2$ ）、ジアリールホスフォノオキシ基（ $-OP$ （アリール） $_2$ ）、アルキルアリールホスフォノオキシ基（ $-OP$ （アルキル）（アリール））、モノアルキルホスフォノオキシ基（ $-OPO_3H$ （アルキル））及びその共役塩基基（以後、アルキルホスフォナトオキシ基と称す）、モノアリールホスフォノオキシ基（ $-OPO_3H$ （アリール））及びその共役塩基基（以後、アリールホスフォナトオキシ基と称す）、モルホルノ基、シアノ基、ニトロ基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基等が挙げられる。

【0108】これらの置換基における、アルキル基の具体例としては、前述のアルキル基が挙げられ、アリール基の具体例としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基、ベンゾイロキシフェニル基、メチルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、メチルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシフェニルカルボニル基、フェノキシカルボニルフェニル基、N-フェニルカルバモイルフェニル基、フェニル基、シアノフェニル基、ス

ルホフェニル基、スルホナトフェニル基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基等を挙げることができる。また、アルケニル基の例としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、シンナミル基、2-クロロ-1-エテニル基等が挙げられ、アルキニル基の例としては、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基等が挙げられる。アシル基（ $K^+CO-$ ）における $K^+$ としては、水素、ならびに上記のアルキル基、アリール基を挙げることができる。

【0109】これら置換基のうち、より好ましいものとしてはハロゲン原子（ $-F$ 、 $-Br$ 、 $-Cl$ 、 $-I$ ）、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、N-アルキルアミノ基、N、N-ジアルキルアミノ基、アシルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、アシルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N、N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、スルホ基、スルホナト基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N、N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、ホスフォノ基、ホスフォナト基、ジアルキルホスフォノ基、ジアリールホスフォノ基、モノアルキルホスフォノ基、アルキルホスフォナト基、モノアリールホスフォノ基、アリールホスフォナト基、ホスフォノオキシ基、ホスフォナトオキシ基、アリール基、アルケニル基が挙げられる。

【0110】一方、置換アルキル基におけるアルキレン基としては前述の炭素数1から20までのアルキル基上の水素原子のいずれか1つを除し、2価の有機残基としたものを挙げることができ、好ましくは炭素原子数1から12までの直鎖状、炭素原子数3から12までの分岐状ならびに炭素原子数5から10までの環状のアルキレン基を挙げることができる。該置換基とアルキレン基を組み合わせる事により得られる置換アルキル基の、好ましい具体例としては、クロロメチル基、ブロモメチル基、2-クロロエチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メチルチオメチル基、トリルチオメチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシエチル基、N-フェニルカルバモイルオキシエチル基、アセチルアミノエチル基、N-メチルベンゾイルアミノプロピル基、2-オキシエチル基、2-オキシプロピル基、カルボキシプロピル基、メトキシカルボニルエチル基、アリルオキシカ

ルボニルブチル基、

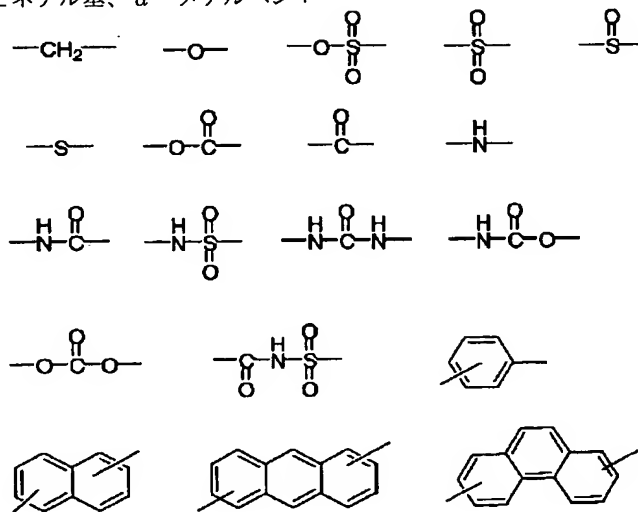
【0111】クロロフェノキシカルボニルメチル基、カルバモイルメチル基、N-メチルカルバモイルエチル基、N、N-ジプロピルカルバモイルメチル基、N-(メトキシフェニル)カルバモイルエチル基、N-メチル-N-(スルホフェニル)カルバモイルメチル基、スルホブチル基、スルホナトブチル基、スルファモイルブチル基、N-エチルスルファモイルメチル基、N、N-ジプロピルスルファモイルプロピル基、N-トリルスルファモイルプロピル基、N-メチル-N-(ホスフオノフェニル)スルファモイルオクチル基、ホスフオノブチル基、ホスフオナトヘキシル基、ジエチルホスフオノブチル基、ジフェニルホスフオノプロピル基、メチルホスフオノブチル基、メチルホスフオナトブチル基、トリルホスフオノヘキシル基、トリルホスフオナトヘキシル基、ホスフオノオキシプロピル基、ホスフオナトオキシブチル基、ベンジル基、フェネチル基、 $\alpha$ -メチルベン\*

\* ジル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、p-メチルベンジル基、シンナミル基、アリル基、1-プロピルメチル基、2-ブチル基、2-メチルアリル基、2-メチルプロピルメチル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基等を挙げることができる。

【0112】Lは単結合又は有機連結基を表す。ここで、Lが有機連結基を表す場合、Lは非金属原子からなる多価の連結基を示し、具体的には、1個から60個までの炭素原子、0個から10個までの窒素原子、0個から50個までの酸素原子、1個から100個までの水素原子、及び0個から20個までの硫黄原子から成り立つものである。より具体的な連結基としては下記の構造単位又はこれらが組合わされて構成されるものを挙げることができる。

【0113】

【化7】



【0114】また、Wは $-NHCO R^{05}$ 、 $-CONH_2$ 、 $-CON(R^{05})_2$ 、 $-COR^{05}$ 、 $-OH$ 、 $-CO_2M$ 又は $-SO_3M$ を表し、ここで、 $R^{05}$ は、炭素数1~8の、直鎖、分岐又は環状のアルキル基を表す。また、 $-CON(R^{05})_2$ のように複数の $R^{05}$ を有する場合、 $R^{05}$ は同一でも異なってもよく、更に $R^{05}$ 同士が結合して環を形成していてもよく、また、形成された環は酸素原子、硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を含むヘテロ環であってもよい。 $R^{05}$ はさらに置換基を有していてもよく、ここで導入可能な置換基としては、前記 $R^{01}$ 、 $R^{02}$ 、 $R^{03}$ および $R^{04}$ がアルキル基の場合に導入可能な置換基として挙げたものを同様に挙げることができる。

【0115】 $R^{06}$ としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル

基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロペンチル基等が好適に挙げられる。

【0116】また、Mとしては、水素原子；リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属；カルシウム、バリウム等のアルカリ土類金属、又は、アンモニウム、ヨードニウム、スルホニウムなどのオニウムが挙げられる。Wとしては、具体的には、 $-NHCOCH_3$ 、 $-CONH_2$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3^-NMe_4$ 、モルホリノ基等が好ましい。

【0117】一般式(II)で表される有機ポリマー(B)の分子量は、重量平均分子量(Mw)で、好ましくは200~100000、より好ましくは300~50000、さらに好ましくは500~20000である。

【0118】本発明に好適な有機ポリマー(B)の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるもので

はない。

【0119】

\*【化8】

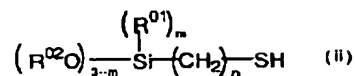
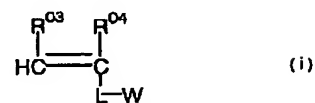
\*

		(Mw)
B-1	$(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-\left(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CONH}_2)\right)_n$	5000
B-2	$(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-\left(\text{CH}_2-\text{C}(\text{Me})_2(\text{CONH}_2)\right)_n$	10000
B-3	$(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-\left(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CONMe}_2)\right)_n$	5000
B-4	$(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-\left(\text{CH}_2-\text{C}(\text{Me})_2(\text{CONMe}_2)\right)_n$	8000
B-5	$(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-\left(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NHCOCH}_3)\right)_n$	5000
B-6	$(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-\left(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COCH}_3)\right)_n$	7000
B-7	$(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-\left(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})\right)_n$	4000
B-8	$(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-\left(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})\right)_n$	6000
B-9	$(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-\left(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NHCOC}(\text{Me})_2\text{SO}_3^-\text{NMe}_4^+)\right)_n$	15000
B-10	$(\text{EtO})_2\text{MeSi}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-\left(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CONH}_2)\right)_n$	5000
B-11	$(\text{MeO})_2\text{MeSi}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-\left(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})\right)_n$	6000
B-12	$(\text{MeO})_2\text{MeSi}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-\left(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CON}(\text{CH}_2)_4\text{O})\right)_n$	12000

【0120】本発明に係る有機ポリマー(B)は、下記一般式(i)で表されるラジカル重合可能なモノマーと、下記一般式(ii)で表されるラジカル重合において連鎖移動能を有するシランカップリング剤を用いてラジカル重合することにより合成することができる。シランカップリング剤(ii)が連鎖移動能を有するため、ラジカル重合においてポリマー主鎖末端にシランカップリング基の導入されたポリマーが合成できる。

【0121】

【化9】



【0122】ここで式(i)及び(ii)において、 $\text{R}^{\text{O1}} \sim \text{R}^{\text{O4}}$ 、L、W、n及びmは、前記一般式(i)と同義である。また、これらの化合物は、市販されており、また容易に合成することもできる。

【0123】一般式(ii)で表される有機ポリマー

50 (B)を合成するためのラジカル重合法としては、従来

公知の方法の何れをも使用することができる。具体的には、一般的なラジカル重合法は、例えば、新高分子実験学3、高分子の合成と反応1（高分子学会編、共立出版）、新実験化学講座19、高分子化学（I）（日本化学会編、丸善）、物質工学講座、高分子合成化学（東京電気大学出版局）等に記載されており、これらを適用することができる。

【0124】有機ポリマー（有機ポリマー（A）及び（B）を含む。以下、同様）は単独で用いてもよい、2種以上を併用してもよい。（半）金属含有ポリマーと有機ポリマーとの複合体を形成する場合に、有機ポリマーは単独で用いてもよい、2種以上を併用してもよい。また、（半）金属含有ポリマーと有機ポリマーの割合は広い範囲で選択できるが、好ましくは（半）金属含有ポリマー／有機ポリマーの質量比で10／90～90／10、より好ましくは20／80～80／20である。この範囲において、親水性層の膜の強度、印刷時の湿し水に対する耐水性が良好となる。

【0125】本発明の複合体を形成する親水性バインダーポリマーは、前記（半）金属化合物の加水分解重縮合により生成した（半）金属含有ポリマーのヒドロキシ基と、有機ポリマー中の前記特定の結合基とが水素結合作用等により均一な有機・無機ハイブリッドを形成し、相分離することなくミクロ的に均質となる。（半）金属含有ポリマーに炭化水素基が存在する場合にはその炭化水素基に起因して、有機ポリマーとの親和性がさらに向上するものと推定される。また、本発明の複合体は成膜性に優れている。

【0126】本発明の複合体は、前記（半）金属化合物を加水分解重縮合し、有機ポリマーと混合することにより製造するか、又は有機ポリマーの存在下、前記（半）金属化合物を加水分解重縮合することにより製造される。好ましくは、有機ポリマーの存在下、前記（半）金属化合物をゾルーゲル法により加水分解重縮合することにより、本発明の有機・無機ポリマー複合体を得ることができる。生成した有機・無機ポリマー複合体において、有機ポリマーは、（半）金属化合物の加水分解重縮合により生成したゲルのマトリックス（すなわち無機（半）金属酸化物の三次元微細ネットワーク構造体）中に均一に分散している。

【0127】上記ゾルーゲル法は、従来公知のゾルーゲル法を用いて行なうことができる。具体的には、「ゾルーゲル法による薄膜コーティング技術」（株）技術情報協会（刊）（1995年）、作花清夫「ゾルーゲル法の科学」（株）アグネ承風社（刊）（1988年）、平島碩「最新ゾルーゲル法による機能性薄膜作成技術」総合技術センター（刊）（1992年）等の成書に詳細に記載の方法に従って実施できる。

【0128】無機-有機の複合ポリマー系バインダーを用いた親水性層用の塗布液は、水系溶媒が好ましく、更

には塗液調整時の沈殿抑制による均一液化のために水溶性溶媒を併用する。水溶性溶媒としては、アルコール類（メタノール、エタノール、プロピルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等）、エーテル類（テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロピラン、等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトン等）、エステル類（酢酸メチル、エチレングリコールモノアセテート等）、アミド類（ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等）等が挙げられ、1種又は2種以上を併用してもよい。

【0129】更に、前記の一般式（III）で示される（半）金属化合物の加水分解及び共縮合反応を促進するために、酸性触媒又は塩基性触媒を併用することが好ましい。

【0130】触媒は、酸又は塩基性化合物をそのままか、あるいは水又はアルコール等の溶媒に溶解させた状態のもの（以下、それぞれ酸性触媒、塩基性触媒という）を用いる。そのときの濃度については特に限定しないが、濃度が濃い場合は加水分解及び重縮合速度が速くなる傾向がある。但し、濃度の濃い塩基性触媒を用いると、ゾル溶液中で沈殿物が生成する場合があるため、塩基性触媒の濃度は1N（水溶液での濃度換算）以下が望ましい。

【0131】酸性触媒又は塩基性触媒の種類は特に限定されないが、濃度の濃い触媒を用いる必要がある場合には、焼結後に触媒結晶粒中にほとんど残留しないような元素から構成される触媒がよい。具体的には、酸性触媒としては、塩酸などのハロゲン化水素、硝酸、硫酸、亜硫酸、硫化水素、過塩素酸、過酸化水素、炭酸、蟻酸や酢酸などのカルボン酸、構造式 $\text{RCOOH}$ のRを他元素又は置換基によって置換した置換カルボン酸、ベンゼンスルホン酸などのスルホン酸など、塩基性触媒としては、アンモニア水などのアンモニウム性塩基、エチルアミンやアニリンなどのアミン類などが挙げられる。

【0132】その他、無機-有機の複合ポリマー系バインダーを用いた親水性層には、膜強度をより向上させるために架橋剤を添加してもよい。架橋剤としては、通常架橋剤として用いられる化合物を挙げることができる。具体的には、山下晋三、金子東助編「架橋剤ハンドブック」大成社刊（1981年）、高分子学会編「高分子データハンドブック、基礎編」培風館（1986年）等に記載されている化合物を用いることができる。

【0133】例えば、塩化アンモニウム、金属イオン、有機過酸化物、ポリイソシアナート系化合物（例えばトルイレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシ

10

20

30

40

50

アナート、トリフェニルメタントリイソシアナート、ポリメチレンフェニルイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、高分子ポリイソシアナート等)、ポリオール系化合物(例えば、1, 4-ブタンジオール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、1, 1, 1-トリメチロールプロパン等)、ポリアミン系化合物(例えば、エチレンジアミン、 $\gamma$ -ヒドロキシプロピル化エチレンジアミン、フェニレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、変性脂肪族ポリアミン類等)、ポリエポキシ基含有化合物及びエポキシ樹脂(例えば、垣内弘編著「エポキシ樹脂」昭晃堂(1985年刊)、橋本邦之編著「エポキシ樹脂」日刊工業新聞社(1969年刊)等に記載された化合物類)、メラミン樹脂(例えば、三輪一郎、松永英夫編著「ユリア・メラミン樹脂」日刊工業新聞社(1969年刊)等に記載された化合物類)、ポリ(メタ)クリレート系化合物(例えば、大河原信、三枝武夫、東村敏延編「オリゴマー」講談社(1976年刊)、大森英三「機能性アクリル系樹脂」テクノシステム(1985年刊)等に記載された化合物類)が挙げられる。

【0134】本発明の無機-有機の複合ポリマー系バインダーを用いた親水性層は、親水性層塗布液を耐水性支持体上に、従来公知の塗布方法のいずれかを用いて塗布、乾燥することにより成膜される。

【0135】形成される親水性層の膜厚は0.2~10 g/m<sup>2</sup>が好ましく、より好ましくは0.5~8 g/m<sup>2</sup>である。この範囲内で均一で強度が充分な膜が作製される。

【0136】(表面グラフト親水性層)本発明においては、上記の親水性層表面に、親水性官能基を有する高分子化合物が化学的に結合されている表面グラフト親水性層を設けることができる。このように表面グラフト親水性層を設けることにより、画像形成層との密着性を損なうことなく親水性層の保水性を向上できる。

【0137】表面グラフト親水性層では、少なくとも1つの親水性官能基を有する高分子化合物の末端が、平版印刷版の親水性層に直接又は他の結合用の高分子化合物(以下、この結合用の高分子化合物を特に「幹高分子化合物」と称することもある)を介して、化学的に結合している。

【0138】上記のグラフト部を構成する親水性官能基を有する高分子化合物は、特に限定的ではないが、直鎖状高分子化合物であることが好ましい。親水性官能基としては、アミド基、カルボキシ基、スルホ基、リン酸、ホスホン酸もしくはアミノ基又はそれらの塩、2-トリメチルアミノエチル(メタ)アクリレート又はそのハロゲン化水素酸塩等が挙げられる。

【0139】これらの親水性官能基は、上記グラフト部を構成する高分子化合物中に少なくとも1つ含有されて

いればよく、例えば、直鎖状高分子化合物の親水性層との結合部と反対側の末端に親水性官能基を有する場合や、直鎖状高分子が親水性モノマーを重合成分又は共重合成分として含有する場合等が挙げられる。

【0140】本発明において用いることのできる親水性モノマーとしては、上記親水性官能基を有するものであれば特に限定されるものではない。特に有用な親水性モノマーの例としては、(メタ)アクリル酸又はそのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、イタコン酸又はそのアルカリ金属塩もしくはアミン酸塩、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-モノメチロール(メタ)アクリルアミド、N-ジメチロール(メタ)アクリルアミドもしくはアリルアミン又はそのハロゲン化水素酸塩、3-ビニルプロピオン酸又はそのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ビニルスチレンスルホン酸又はそのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、2-スルホエチレン(メタ)アクリレートもしくは3-スルホプロピレン(メタ)アクリレート又はそのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートもしくは2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸又はそのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートもしくはアリルアミン又はそのハロゲン化水素酸塩等を挙げることができる。

【0141】本発明の表面グラフト親水性層は、一般的に表面グラフト重合と呼ばれる手段を用いて容易に製造することができる。グラフト重合とは高分子鎖上に活性種を与え、これによって開始する別の単量体を重合し、グラフト(接ぎ木)重合体を合成する方法であり、特に活性種を与える高分子鎖が固体表面を形成しているときには表面グラフト重合と呼ばれる。本発明の表面グラフト親水性層は、親水性層表面上において表面グラフト重合を行うことにより容易に得ることができる。

【0142】本発明の表面グラフト親水性層を実現するための表面グラフト重合法としては、文献記載の公知の方法をいずれも使用することができる。たとえば、新高分子実験学10、高分子学会編、1994年、共立出版(株)発行、P135に記載される、光グラフト重合法、プラズマ照射グラフト重合法等の表面グラフト重合法、吸着技術便覧NTS(株)、竹内監修、1999.2発行、p203、p695に記載される、 $\gamma$ 線、電子線などの放射線照射グラフト重合法等が挙げられる。また、光グラフト重合法の具体的方法としては特開平10-296895号公報および特開平11-119413号公報に記載の方法を使用することができる。

【0143】本発明の表面グラフト親水性層を作成する方法としては、これらの他に、高分子化合物鎖の末端にトリアルコキシシリル基、イソシアネート基、アミノ基、水酸基、カルボキシ基などの反応性官能基を付与

10

20

30

40

50

し、これと平版印刷版の親水性層表面官能基とのカップリング反応により形成する方法を挙げることができる。

【0144】また、親水性層表面に化学的に結合されている幹高分子化合物と、該幹高分子化合物に高分子鎖の末端で結合されている親水性官能基を有する直鎖状高分子化合物とからなる親水性層を製造する場合には、親水性層表面の官能基とカップリング反応しうる官能基を幹高分子化合物の側鎖に付与し、グラフト鎖として親水性官能基を有する高分子化合物鎖を組み込んだグラフト型高分子化合物を合成し、この高分子と親水性層表面官能基とのカップリング反応により形成することができる。

かかる幹高分子化合物の具体例としては、前述の(半)金属含有ポリマーと複合体を形成する有機ポリマー

(A)又は(B)として挙げたものと同様のものを挙げることができる。

【0145】上記の光グラフト重合法、プラズマ照射グラフト重合法、放射線照射グラフト重合法、カップリング法のうち、製造適性の点からはプラズマ照射グラフト重合法、放射線照射グラフト重合法が特に優れている。

【0146】具体的には、プラズマ照射グラフト重合法、放射線照射グラフト重合法においては上記記載の文献、およびY. Ikada et al., *Macromolecules* vol.19, page 1804 (1986)などの記載の方法にて作成することができる。親水性層表面をプラズマ、もしくは電子線にて処理し、表面にラジカルを発生させ、その後、その活性表面と親水性官能基を有するモノマーとを反応させることにより得ることができる。

【0147】本発明の表面グラフト親水性層の膜厚は、好ましくは $0.01 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の範囲であり、より好ましくは $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ の範囲である。この範囲内で、本発明の効果を十分に発揮し、更に良好な耐刷性が得られるとともに、印刷物の細線再現性も良好であり、好ましい。

【0148】本発明においては、耐水性支持体上に形成された親水性層表面の平滑性(表面グラフト親水性層がある場合はグラフト親水性層表面の平滑性)が、ベック平滑度で5000(秒/10ml)以下が好ましく、1000以下がより好ましく、500以下が特に好ましい。ここでベック平滑度は、ベック平滑度試験機により測定することができ、高度に平滑に仕上げられた中央穴のある円形のガラス板上に、試験片を一定圧力(1 kg/cm<sup>2</sup>)で押しつけ、減圧下で一定量(10ml)の空気が、ガラス面と試験片との間を通過するのに要する時間(秒)で表される表面平滑性の一つの指標である。

【0149】〔画像形成層〕本発明の画像形成層は、疎水性物質を内包したマイクロカプセルを含有する。この疎水性物質は熱反応性基を有する化合物であることが好ましく、熱反応性基を介してマイクロカプセル同士で反応できる構造としても良いし、画像形成層内にその他の

添加物として親水性高分子化合物又は低分子化合物を含有する場合にはそれらと反応できる構造としても良い。また2種類以上のマイクロカプセルに、互いに熱反応する熱反応性基をそれぞれ持たせてマイクロカプセル同士を反応させることができる構造としても良い。また、本発明のマイクロカプセルは、熱反応性基を有する化合物をマイクロカプセル中に内包させた構造でもよいし、マイクロカプセルの外壁に含有させた構造でもよく、マイクロカプセルに内包させると同時に、マイクロカプセルの外壁に含有させた構造でもよい。

【0150】該マイクロカプセルは、その中に含有される疎水性物質が熱反応性基を有する化合物であることが好ましく、該熱反応性基を介してマイクロカプセル同士で反応できる構造としても良いし、画像形成層内に他の添加物として後述のバインダーポリマー又は低分子化合物を含有する場合にはそれらと反応できる構造としても良い。また2種類以上のマイクロカプセルに、互いに熱反応するような熱反応性基をそれぞれ持たせてマイクロカプセル同士を反応させることのできる構造としても良い。すなわち、これらの熱反応性基による反応としては、不飽和基による重合反応、イソシアネート基あるいはそのブロック体と活性水素原子を有する化合物(例えばアミン、アルコール、カルボン酸など)による付加反応、エポキシ基とアミノ基・カルボキシ基・ヒドロキシ基との付加反応、カルボキシ基とヒドロキシ基あるいはアミノ基との縮合反応、酸無水物とアミノ基あるいはヒドロキシ基との開環付加反応などを挙げることができる。これらは化学結合が形成されればどのような反応でもよい。

【0151】このような熱反応性基を有する化合物を含有するマイクロカプセルは、例えば、アクリレート基、メタクリレート基、ビニル基、アリル基、エポキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、イソシアネート、酸無水物およびそれらを保護した基等の熱反応性基を有する化合物(後に詳述する)をマイクロカプセルに内包させるか、これらの化合物をマイクロカプセルの外壁に導入する方法により得ることができる。また、熱反応性基を有する化合物をマイクロカプセルに内包させると同時に、マイクロカプセルの外壁に該化合物を導入しても良い。

【0152】マイクロカプセルに含有される熱反応性基を有する化合物としては、不飽和基を有する化合物が挙げられ、不飽和基を有する化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有するラジカル重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いる事ができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、又はそ



これらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシ基や、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類、エポキシ類との付加反応物、単官能もしくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミド類と、単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類およびチオール類との付加反応物、さらに、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミド類と、単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類およびチオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等に置き換えた化合物群を使用する事も可能である。

【0153】脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルであるラジカル重合性化合物の具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールエタンジアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

【0154】メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレ

ート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。

【0155】イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。

【0156】クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。

【0157】イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。

【0158】マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

【0159】その他のエステルの例として、例えば、特公昭46-27926号、特公昭51-47334号、特開昭57-196231号記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240号、特開昭59-5241号、特開平2-226149号記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613号記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。

【0160】また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスメタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

【0161】その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726号記載のシクロヘキシン構造を有するものを挙げることができる。

【0162】また、イソシアネートと水酸基の付加反応

10

20

30

40

50

を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、ヒドロキシエチルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート又はメタクリレート等の水酸基を有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0163】また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417号、特公昭62-39418号記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。

【0164】さらに、特開昭63-277653号、特開昭63-260909号、特開平1-105238号に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有するラジカル重合性化合物類を用いても良い。

【0165】その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げることができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。さらに日本接着協会誌 vol. 20, No. 7, 300~308ページ（1984年）に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0166】エポキシ化合物としては、このましくはグリセリンポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ビスフェノール類あるいはポリフェノール類もしくはそれらの水素添加物のポリグリシジルエーテル体などが挙げられる。

【0167】イソシアネートを有する化合物としては、好ましくはトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、シクロヘキサベンジレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネー

ト、あるいはそれらをアルコールあるいはアミン類でブロックした化合物を挙げることができる。アミン化合物としては、好ましくはエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ヘキサメチレンジアミン、プロピレンジアミン、ポリエチレンジイミンなどが挙げられる。

【0168】ヒドロキシ基を有する化合物としては好ましくは、末端メチロールを有するような化合物、ペンタエリスリトールなどの多価アルコール、ビスフェノール・ポリフェノール類などを挙げることができる。

【0169】カルボキシ基を有する化合物としては好ましくは、ピロメリット酸、トリメリット酸、フタル酸などの芳香族多価カルボン酸、アジピン酸などの脂肪族多価カルボン酸などが挙げられる。酸無水物としては好ましくは、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物などが挙げられる。

【0170】エチレン性不飽和基を有する共重合体の好適なものとして、アリルメタクリレートの共重合体を挙げることができる。例えば、アリルメタクリレート/メタクリル酸共重合体、アリルメタクリレート/エチルメタクリレート共重合体、アリルメタクリレート/ブチルメタクリレート共重合体などを挙げることができる。

【0171】本発明に用いられる好ましいマイクロカプセルの壁材は、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、およびこれらの混合物が好ましく、特に、ポリウレアおよびポリウレタンが好ましい。マイクロカプセルの外壁には、前記のように、熱反応性基を有する化合物を導入しても良い。

【0172】熱反応性基を有する化合物を含有物としてマイクロカプセル化する方法としては、公知のマイクロカプセル化法が適用できる。例えばマイクロカプセルの製造方法としては、米国特許2800457号、同2800458号明細書に見られるコアセルベーションを利用した方法、英国特許990443号、米国特許3287154号明細書、特公昭38-19574号、同42-446号、同42-711号に見られる界面重合法による方法、米国特許3418250号、同3660304号明細書に見られるポリマーの析出による方法、米国特許3796669号明細書に見られるイソシアネートポリオール壁材料を用いる方法、米国特許3914511号明細書に見られるイソシアネート壁材料を用いる方法、米国特許4001140号、同4087376号、同4089802号明細書に見られる尿素-ホルムアルデヒド系あるいは尿素ホルムアルデヒド-レゾルシノール系壁形成材料を用いる方法、米国特許4025445号にみられるメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ヒドロキシセルロース等の壁材を用いる方法、特公昭36-9163号、同51-9079号に見られるモノマー重合による *in situ* 法、英国特許930422号、米国特許3111407号にみられるスプレードライニング

法、英国特許952807号、同967074号にみられる電解分散冷却法などがあるが、これらに限定されるものではない。

【0173】本発明のマイクロカプセルは、特開2001-27740号に記載のマイクロカプセルのように画像形成に用いる熱で外壁が破れるものでも良いし、特開2001-27742号に記載のマイクロカプセルのように画像形成に用いる熱で外壁が破れないものでも良い。熱で外壁が破れないマイクロカプセルの場合は、特開2001-27742号に記載のように、外壁を3次元架橋し、マイクロカプセル分散溶剤に外壁を膨潤させる溶剤を添加することによって、熱反応性化合物を外壁中やマイクロカプセル表面に存在させて用いられる。

【0174】本発明の画像形成層は、上記マイクロカプセルの他に、特開2001-293971号に記載されている熱可塑性及び／又は熱反応性微粒子ポリマーを含有することができる。これらの微粒子ポリマーの添加によって画像部の皮膜強度の一層の向上が得られ、耐刷性の向上に役立つ。

【0175】かかる熱可塑性微粒子ポリマーとしては、Tgが60℃以上の熱可塑性ポリマーの微粒子（以下、単に熱可塑性微粒子ポリマーともいう）が好ましく、1992年1月のResearch Disclosure No. 33303、特開平9-123387号公報、同9-131850号公報、同9-171249号公報、同9-171250号公報およびEP931647号公報などに記載の熱可塑性微粒子ポリマーを好適なものとして挙げることができる。具体例としては、エチレン、スチレン、塩化ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、ビニルカルバゾールなどのモノマーのホモポリマー又はコポリマーあるいはそれらの混合物を挙げることができる。その中で、より好適なものとして、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチルを挙げることができる。

【0176】本発明に用いる熱反応性微粒子ポリマーは熱反応性官能基を有する。好適な熱反応性官能基としては、重合反応を行うエチレン性不飽和基（例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基など）、付加反応を行うイソシアネート基又はそのブロック体およびその反応相手である活性水素原子を有する官能基（例えば、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基など）、同じく付加反応を行うエポキシ基およびその反応相手であるアミノ基、カルボキシ基又はヒドロキシ基、縮合反応を行うカルボキシ基とヒドロキシ基又はアミノ基、開環付加反応を行う酸無水物とアミノ基又はヒドロキシ基などを挙げることができる。しかし、化学結合が形成されるならば、どのような反応を行う官能基でも良い。

【0177】本発明の平版印刷用原版の画像形成層に含

まれる熱反応性微粒子ポリマーとしては、具体的には、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基、エポキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、イソシアネート基、酸無水物およびそれらを保護した基を有するものを挙げることができる。これらの官能基のポリマー粒子への導入は、微粒子ポリマーの重合時に行ってもよいし、微粒子ポリマーの重合後に高分子反応を利用して行ってもよい。

【0178】重合時に導入する場合は、これらの官能基を有するモノマーを乳化重合又は懸濁重合することが好ましい。そのような官能基を有するモノマーの具体例として、アリルメタクリレート、アリルアクリレート、ビニルメタクリレート、ビニルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジリアクリレート、2-イソシアネートエチルメタクリレート又はそのアルコールなどによるブロックイソシアネート、2-イソシアネートエチルアクリレート又はそのアルコールなどによるブロックイソシアネート、2-アミノエチルメタクリレート、2-アミノエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、2官能アクリレート、2官能メタクリレートなどを挙げることができるが、これらに限定されない。これらのモノマーと共重合可能な、熱反応性官能基をもたないモノマーとしては、例えば、スチレン、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、アクリロニトリル、酢酸ビニルなどを挙げることができるが、熱反応性官能基をもたないモノマーであれば、これらに限定されない。

【0179】熱反応性官能基の導入を微粒子ポリマーの重合後に行う場合に用いる高分子反応としては、例えば、WO96-34316号公報に記載されている高分子反応を挙げることができる。

【0180】上記の熱可塑性又は熱反応性微粒子ポリマーの平均粒径は、0.01~20μmが好ましいが、その中でも0.05~2.0μmがさらに好ましく、特に0.1~1.0μmが最適である。平均粒径が大き過ぎると解像度が悪く、また小さ過ぎると経時安定性が悪くなってしまう。

【0181】これらの微粒子ポリマーの添加量は、画像形成層固形分の1~50質量%が好ましく、5~30質量%がさらに好ましい。

【0182】本発明の画像形成層は、光エネルギーを熱エネルギーに効率よく変換するため、光熱変換物質を含有する。光熱変換物質としては、特に制限はなく、紫外線、可視光線、赤外線等の光を吸収して熱に変換し得る物質ならば全て使用できる。特に、好ましいのは、波長760nmから1200nmの赤外線を有効に吸収する染料、顔料又は金属である。

【0183】好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開

【0184】 顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス(C. I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。顔料は表面処理をせずに用いてもよく、公知の表面処理を施して用いてもよい。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0186】光熱変換物質は、画像形成層のマイクロカプセル内に含有させてもよいし、マイクロカプセル外に

【0190】 バインダーポリマー（H）の具体例として、アラビアガム、カゼイン、ゼラチン、ソヤガム、澱粉及びその誘導体、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース及びその塩及びセルロースアセテート等のセルロース誘導体、アルギン酸及びそのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩又はアンモニウム塩、水溶性ウレタン樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、酢酸ビニルマレイン酸コポリマー類、スチレンマレイン酸コポリマー類、ポリアクリル酸類及びそれらの塩、ポリメタクリル酸類及びそれらの塩、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ポリエチレンオキシド類、ポリ（プロピレンオキシド）類、ポリビニルアルコール（PVA）類、ならびに加水分解度が少なくとも60%、好ましくは少なくとも80%の加水分解度、ポリビニルアセテート、ポリビニルホルマール、ポリビニ

ルブチラール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミドのホモポリマー及びコポリマー、メタクリルアミドのホモポリマー及びコポリマー、N-メチロールアクリルアミドのホモポリマー及びコポリマー、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及びその塩等を挙げることができる。

【0191】本発明に好適な別のバインダーポリマー(H)として、親水性グラフトポリマーを挙げることができる。親水性グラフトポリマーは、親水性基を有するモノマー（以下では親水性モノマーとも呼ぶ）を重合成分として含有する重合体又は共重合体を側鎖として有するグラフトポリマーを表す。側鎖の共重合体中の親水性モノマーの共重合割合は、50モル%以上が好ましく、より好ましくは80モル%以上である。主鎖は、親水性モノマーから形成されたものであっても、疎水性モノマーから形成されたものであっても、さらに、親水性モノマー、疎水性モノマー両方から形成されたものであってもよい。

【0192】上記の親水性基としては、例えばカルボキシル基及びその塩、カルボン酸無水物基、スルホン酸基及びその塩、アミド基、ポリエチレンオキシ基等が挙げられる。

【0193】側鎖に用いるモノマーとしては、上記親水性基を有するモノマーであれば使用可能であるが、好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、アクリルアミド、N-アルキルアクリルミド（アルキル基の炭素数1～6、好ましくは1～3）、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルピロリドン、ポリエチレンオキシ基含有モノマー等が好ましい。酸は、その塩であっても良い。これらのモノマーのうち、合成のしやすさから、アクリルアミドが特に好ましい。

【0194】上記の側鎖親水性モノマー重合体の重量平均分子量は、1,000～50,000が好ましく、親水性グラフトポリマーの重量平均分子量は、5,000～500,000が好ましい。この範囲内で良好な機上現像性と耐刷性が得られる。

【0195】上記親水性グラフトポリマーは、親水性モノマー重合体の片末端にラジカル重合性の官能基を有するマクロモノマー、例えばアクリルアミドマクロモノマー、を用いて、重合するか、又はこのマクロモノマーと共重合しうるモノマーと共重合することによって得られる。

【0196】本発明の画像形成層には、バインダーポリマー(H)として上記親水性グラフトポリマーと前記の非グラフト型親水性樹脂を必要に応じて混合して用いることができる。

【0197】バインダーポリマー(H)の画像形成層中への添加量は、画像形成層固形分の2～40質量%が好ましい。この範囲内で良好な機上現像性と高耐刷性が得

られる。

【0198】本発明の平版印刷版原版の画像形成層には、種々の特性を得るため、必要に応じて上記以外に種々の化合物を添加してもよい。以下これらについて説明する。

【0199】本発明の画像形成層には、熱反応性官能基の反応を開始又は促進する化合物を添加することができる。かかる化合物としては、例えば、熱によりラジカル又はカチオンを発生するような化合物を挙げることができる。ロフィンダイマー、トリハロメチル化合物、過酸化化合物、アゾ化合物、ジアゾジフェニルアミンなどのジアゾニウム塩やジフェニルヨードニウム塩などを含んだオニウム塩、アシルホスフィン、イミドスルホナートなどが挙げられる。

【0200】これらの化合物は画像形成層において1質量%～20質量%の範囲で添加することができる。好ましくは3質量%～10質量%の範囲である。この範囲内で機上現像性や耐刷性を損なうことなく、良好な反応開始又は促進効果が得られる。

【0201】本発明の画像形成層には無機微粒子を添加してもよく、無機微粒子としては、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化チタン、炭酸マグネシウム、アルギン酸カルシウムもしくはこれらの混合物などが好適な例として挙げられ、これらは光熱変換性でなくても皮膜の強化や表面粗面化による界面接着性の強化などに用いることができる。

【0202】無機微粒子の平均粒径は5nm～10μmのものが好ましく、より好ましくは10nm～1μmである。粒径がこの範囲内で、微粒子ポリマーや光熱変換物質の金属微粒子とも有機無機複合体中に安定に分散し、画像形成層の膜強度を十分に保持し、印刷汚れを生じにくい親水性に優れた非画像部を形成できる。かかる無機微粒子は、コロイダルシリカ分散物などの市販品として容易に入手できる。

【0203】無機微粒子の画像形成層への含有量は、画像形成層の全固形分の1.0～70質量%が好ましく、より好ましくは5.0～50質量%である。

【0204】画像形成層に用いられる界面活性剤としては、ノニオン系及びアニオン系界面活性剤のほか、特開平2-195356号公報に記載されているようなカチオン界面活性剤、含フッ素界面活性剤、及び特開昭59-121044号及び特開平4-13149号公報に記載されている両性界面活性剤を挙げることができる。界面活性剤の添加量は、画像形成層固形分の0.05～15質量%が好ましく、より好ましくは0.1～5質量%である。

【0205】また本発明の画像形成層には、画像形成後、画像部と非画像部の区別をつきやすくするため、可視光域に大きな吸収をもつ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的には、オイルイエロー#1

10

20

30

40

50

01、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）等、及び特開昭62-293247号に記載されている染料を挙げることができる。また、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、酸化チタンなどの顔料も好適に用いることができる。添加量は、画像形成層の全固形分に対し、0.01~10質量%の割合である。

【0206】本発明の画像形成層は、必要な上記各成分を水、又は必要に応じて有機溶剤を加えた混合溶剤に溶解又は分散して塗布液を調製し、従来公知の塗布方法のいずれかを用いて塗布、乾燥することにより成膜される。画像形成層の塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、一般的には、0.1~30g/m<sup>2</sup>が好ましく、0.3~10g/m<sup>2</sup>がより好ましく、0.3~5g/m<sup>2</sup>が特に好ましい。

【0207】〔水可溶性保護層〕本発明の画像形成層表面は親水性であるため、原版が製品形態で輸送されたり、保管されたりする際、あるいは使用前の取り扱いの際、環境の雰囲気の影響によって疎水性化したり、温湿度の影響を受けたり、あるいは機械的な傷又は汚れなどの影響を受けやすい。そのため本発明の平版印刷版原版には、これを防止するために、水溶性高分子を主成分とする水可溶性保護層を設けることが好ましい。しかし、表面保護層は本発明に必須ではない。

【0208】この水可溶性保護層は、印刷の初期の段階で湿し水に溶解して洗い去られるので、特に除去の手間をかける必要はなく、印刷の支障にはならない。以下、水可溶性保護層に含有される成分について説明する。

【0209】水可溶性保護層に含有される水溶性高分子は、水可溶性層のバインダーとして機能する。水溶性高分子としては、例えば水酸基、カルボキシ基、塩基性窒素含有基等の基を十分に有する高分子が挙げられる。

【0210】具体的には、ポリビニルアルコール（PVA）、カルボキシ変性PVA等の変性PVA、アラビアガム、水溶性大豆多糖類、ポリアクリルアミド、アクリルアミドの共重合体、ポリアクリル酸、アクリル酸共重合体、ビニルメチルエーテル/無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル/無水マレイン酸共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体、焙焼デキストリン、酸素分解デキストリン、酵素分解エーテル化デキストリン、澱粉及びその誘導体、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースのようなセルロース誘導体、カゼイ

ン、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、酢酸ビニルクロトン酸共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、アルギン酸及びそのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩又はアンモニウム塩、ポリアクリル酸、ポリ（エチレンオキサイド）、水溶性ウレタン樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、N-ビニルカルボン酸アミドポリマー等が挙げられる。なかでも、ポリビニルアルコール（PVA）、カルボキシ変性PVA等の変性PVA、アラビアガム、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、アクリル酸共重合体、ポリビニルピロリドン、アルギン酸及びそのアルカリ金属塩の使用が好ましい。本発明においては上記水溶性樹脂を2種以上混合使用してもよい。

【0211】塗布液中の上記水溶性樹脂の含有量は、3~25質量%が適当であり、好ましい範囲は10~25質量%である。

【0212】水可溶性の保護層は他の成分として、種々の界面活性剤を含有してもよい。使用できる界面活性剤としてはアニオン界面活性剤又はノニオン界面活性剤が挙げられる。これらの具体例としては、前記した画像形成層に用いられる界面活性剤と同じものが挙げられる。界面活性剤の添加量は、水可溶性層全固形分当たり、好ましくは0.01~1質量%であり、更に好ましくは0.05~0.5質量%である。

【0213】上記成分のほか、必要により湿潤剤としてグリセリン、エチレングリコール、トリエチレングリコール等の低級多価アルコールも使用することができる。これら湿潤剤の使用量は表面保護層中に0.1~5.0質量%となる量が適当であり、好ましい範囲は0.5~3.0質量%となる量である。以上の他に本発明の平版印刷版原版の表面保護層の塗布液には、防腐剤などを添加することができる。例えば安息香酸及びその誘導体、フェノール、ホルマリン、デヒドロ酢酸ナトリウム等を0.005~2.0質量%の範囲で添加できる。また、塗布液には消泡剤を添加することもできる。好ましい消泡剤には有機シリコン化合物が含まれ、その添加量は0.0001~0.1質量%の範囲が好ましい。

【0214】更に、水可溶性の保護層には、光熱変換物質を添加することができる。光熱変換物質としては、画像形成層用に記載した材料を、同様の添加量範囲で使用する事ができる。

【0215】水可溶性保護層の塗布量（固形分）は、0.1~5g/m<sup>2</sup>が好ましく、0.2~3g/m<sup>2</sup>がより好ましい。

【0216】〔耐水性支持体〕次に、本発明に供せられる耐水性支持体について説明する。耐水性支持体としては、アルミニウム板、亜鉛板、銅-アルミニウム板、銅-ステンレス板、クロム-銅板等のバイメタル板、クロム-銅-アルミニウム板、クロム-鉛-鉄板、クロム-



銅-ステンレス板等のトライメタル板で、その厚さが0.1~3mm、特に0.1~1mmのものが挙げられる。また、厚みが80 $\mu$ m~200 $\mu$ mの耐水性処理を施した紙、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）あるいは金属箔をラミネートした紙又はプラスチックフィルム等が挙げられる。

【0217】これらの支持体は、塗布される上層との接着力を高めるため、公知の表面加工を行うことができる。プラスチックフィルムの場合には、表面加工の例としては、コロナ放電処理、プラズマ処理やブラスト処理などの表面処理、アクリル系、ウレタン系、セルロース系、エポキシ系などの接着剤の支持体上への塗布、特開平6-316183号、同8-272088号及び同9-179311号、及び特開2001-199175号に記載の下塗り層塗布、すなわち、ポリビニルアルコール又はヒドロキシアルキルアクリレートもしくはメタクリレートの単独重合体又は共重合体、加水分解されたオルトケイ酸テトラエチルあるいはメチル、及び好適には、さらに二酸化ケイ素及び／又は二酸化チタンの微粒子を含有する層を支持体表面に設けること等を挙げることができる。金属支持体の場合には、公知公用の表面処理技術を行うことができる。例えばアルミニウム支持体では、粗面化処理、陽極酸化処理、陽極酸化ポアの拡大処理、ポアの封孔処理、表面親水化処理などの公知の表面処理技術が挙げられる。

【0218】また金属支持体の場合には、支持体への熱拡散を抑制し高感度化するための下塗りとして断熱層を設けることができる。このような断熱層は、主成分として有機又は無機の樹脂を含有する。有機又は無機の樹脂は、公知の疎水性高分子、親水性高分子、親水性高分子を架橋したもの、水酸基やアルコキシ基を有するアルミニウム、珪素、チタン、ジルコニウムなどのゾルゲル変換を行う化合物からの無機高分子等から広く選択することができる。

【0219】〔露光及び印刷〕本発明の平版印刷用原版は熱により画像形成される。具体的には、熱記録ヘッド等による直接画像様記録、赤外線レーザーによる走査露光、キセノン放電灯などの高照度フラッシュ露光や赤外線ランプ露光などが用いられるが、波長700~1200nmの赤外線を放射する半導体レーザー、YAGレーザー等の固体高出力赤外線レーザーによる露光が好適である。\*

(組成物1A)

チタン酸ストロンチウム(和光純薬工業(株)製、平均粒径2 $\mu$ m) 35g  
 ポリビニルアルコール(クラレ(株)製PVA117)5%水溶液 60g  
 コロイダルシリカ20%水溶液(日産化学工業(株)製スノーテックスC)

55g

\*【0220】本発明の平版印刷用原版は、レーザー出力が0.1~300Wのレーザーで照射をすることができる。また、パルスレーザーを用いる場合には、ピーク出力が1000W、好ましくは2000Wのレーザーを照射するのが好ましい。この場合の露光量は、印刷用画像で変調する前の面露光強度が0.1~10J/cm<sup>2</sup>の範囲であることが好ましく、0.3~1J/cm<sup>2</sup>の範囲であることがより好ましい。支持体が透明である場合は、支持体の裏側から支持体を通して露光することもできる。

【0221】画像露光された本発明の平版印刷用原版は、それ以上の処理なしに印刷機の圧胴に取り付けられた後、湿し水とインキを供給し、さらに紙を供給する通常の印刷開始操作によって機上現像され、続いて印刷することができる。

【0222】また、本発明の平版印刷用原版は、印刷機の版胴上に取りつけた後に、印刷機に搭載されたレーザーにより露光し、続いて機上現像し、印刷するシステムにも用いられる。

【0223】また、本発明の平版印刷用原版は、露光後、水又は適当な水溶液を現像液とする液体現像処理をした後、印刷に用いることも可能である。

【0224】

【実施例】以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0225】〔マイクロカプセルの合成例〕油相成分としてキシリレンジイソシアネート40g、トリメチロールプロパンジアクリレート10g、アリルメタクリレートとブチルメタクリレートの共重合体(モル比60/40)10g、パイオニンA41C(竹本油脂(株)製)10gを酢酸エチル60gに溶解した。水相成分として、PVA205(クラレ(株)製)の4%水溶液120gを調製した。油相成分及び水相成分をホモジナイザーを用いて10000rpmで乳化した。その後、水を40g添加し、室温で30分、更に40℃で3時間攪拌した。このようにして得られたマイクロカプセル分散液の固形分濃度は20%であり、マイクロカプセルの平均粒径は0.5 $\mu$ mであった。

【0226】〔親水性層を有する支持体の作製例〕下記の組成物1Aを、ペイントシェーカー(東洋精機(株))を用いてガラスビーズと共に室温で10分間分散した後、更に、組成物1Bを33g添加し、室温で1分間分散した後、ガラスビーズを濾別して親水性層用分散組成物を得た。

【0227】



## 【0228】

(組成物1B)

テトラエトキシシラン	92 g
エタノール	163 g
水	163 g
硝酸	0.1 g

【0229】次に、上記親水性層用分散組成物をコロナ処理を施したポリエチレンテレフタレート支持体（東レ（株）製、厚さ180 $\mu$ m）上に、ワイヤーバーを用いて乾燥後の塗布量が5 g/m<sup>2</sup>になるように塗布し、オープンで100℃、10分間乾燥した。その後、下記の方法にて親水性表面グラフト層を形成した。

【0230】（表面グラフト層の形成方法）上記親水性層表面を平版マグネトロンスパッタリング装置（芝浦エレクトック製CFS-10-EP70）を使用し、下記条件で酸素グロー処理を行った。

【0231】酸素グロー処理条件

（初期真空） 1.2 $\times 10^{-3}$  Pa、

（アルゴン圧力）0.9 Pa、

（RFグロー）1.4 KW、

（処理時間）60 sec、

【0232】次に、グロー処理したフィルムを窒素バブルしたアクリル酸水溶液（20%）に60℃にて4時間浸漬した。浸漬した膜を流水で10分間洗浄することに\*

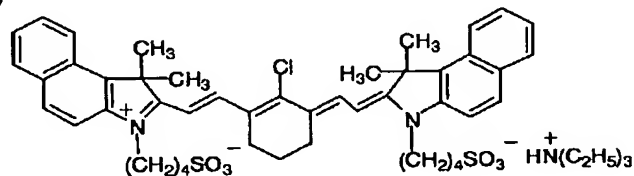
（画像形成層塗布液組成）

水	70 g
1-メトキシ-2-プロパノール	30 g
合成例（1）のマイクロカプセル（固形分換算で）	5 g
ポリヒドロキシエチルアクリレート	0.5 g
p-ジアゾジフェニルアミン硫酸塩	0.3 g
光熱変換物質（下記赤外線吸収染料IR-1）	0.3 g

## 【0236】

※ ※ 【化10】

(IR-1)



【0237】このようにして得られた平版印刷用原版を、水冷式40W赤外線半導体レーザーを搭載したCren社製Trendsetter 3244VFSにて、出力9W、外面ドラム回転数210rpm、版面エネルギー100mJ/cm<sup>2</sup>、解像度2400dpiの条件で露光した後、処理することなく、ハイデルベルグ社製印刷機SORMのシリンドーに取り付け、湿し水を供給した後、インキを供給し、さらに紙を供給して印刷を行った。問題なく機上現像することができ、印刷可能であった。印刷10枚目の印刷物を20倍のルーペを用いて評価したところ、地汚れはなく、ベタ画像部の濃度の均一性は極めて良好であった。更に印刷を継続したところ、細線や細文字の欠

\* よってアクリル酸が表面にグラフトポリマー化した親水性層を有する支持体（1）を得た。

【0233】親水性層表面グラフト層の質量（グラフト量）を重量法で測定したところ、1.25 g/m<sup>2</sup>であった。また、上記表面グラフト層を有する親水性層の表面平滑度を、ベック平滑度試験機（熊谷理工（株）製）を用い、空気容量10mlの条件で測定したところ、350（秒/10ml）であった。また、表面グラフト層を有する親水性層の表面に蒸留水2 $\mu$ lを乗せ、30秒後の表面接触角を表面接触角計（商品名CA-D、協和界面科学（株）製）を用いて測定したところ、5度以下であった。

【0234】実施例1以下に組成を示した画像形成層塗布液を調製後、親水性層を有する支持体（1）上にバー塗布し、オープンで90℃120秒間乾燥して平版印刷用原版を作製した。画像形成層の乾燥塗布量は0.5 g/m<sup>2</sup>であった。

【0235】

落及びベタ画像濃度のムラがなく、非画像部の汚れも発生せず、良好な印刷物が20000枚以上得られた。

【0238】実施例2

親水性層を有する支持体の作製例から表面グラフト層の形成を省いた支持体を用いた以外は実施例1同様にして平版印刷用原版を作製した。この場合の親水性層を有する支持体表面のベック平滑度は355（秒/10ml）、水との接触角は5度以下であった。

【0239】この平版印刷用原版を実施例1と同様に露光し、印刷を行った。その結果、実施例1と同様に、良好な機上現像性を示し、細線や細文字の欠落及びベタ画像濃度のムラがなく、非画像部の汚れもなく、良好な印

刷物が23000枚以上得られた。

【0240】実施例3～55

実施例2のチタン酸ストロンチウムを下記表1に示す材料に変更した以外は、実施例と同様にして平版印刷原版を作成した。得られた原版について実施例2と同様にして露光、印刷した。その結果、実施例2と同様に良好な\*

表-1

実施例	無機フィラー	耐刷性	実施例	無機フィラー	耐刷性
3	酸化亜鉛	2万枚	29	塩基性クロム酸鉛	1.9万枚
4	酸化マグネシウム	1.8万枚	30	モリブデン酸ストロンチウム	1.8万枚
5	酸化第二クロム	2万枚	31	チタン酸ニッケル	2万枚
6	酸化ジルコニウム	2.1万枚	32	タングステン酸アルミニウム	1.8万枚
7	酸化第二スズ	2万枚	33	ケイ酸亜鉛	2万枚
8	酸化ニッケル	2万枚	34	ジルコン酸鉛	1.8万枚
9	三酸化モリブデン	2万枚	35	モリブデン酸アルミニウム	1.8万枚
10	二酸化タングステ	2.1万枚	36	ジルコン酸カルシウム	1.8万枚
11	三酸化タングステ	2.1万枚	37	含水酸化チタン	2万枚
12	酸化第一銅	2万枚	38	含水酸化マンガン	1.8万枚
13	酸化第二銅	2万枚	39	含水酸化亜鉛	2万枚
14	四酸化三鉛	2万枚	40	含水酸化ジルコニウム	2万枚
15	二酸化バリウム	1.8万枚	41	含水酸化スズ	2万枚
16	酸化第一マンガン	2万枚	42	含水酸化カドニウム	1.8万枚
17	酸化ランタン	1.8万枚	43	含水酸化クロム	2万枚
18	酸化第二ゲルマニウム	1.8万枚	44	含水酸化ガリウム	1.8万枚
19	二酸化マンガン	2万枚	45	含水酸化バナジウム	1.8万枚
20	ケイ酸マグネシウム	1.8万枚	46	含水酸化ニッケル	2万枚
21	ケイ酸コバルト	1.9万枚	47	含水酸化銅	1.8万枚
22	チタン酸ジルコニウム	2万枚	48	含水酸化ゲルマニウム	1.8万枚
23	チタン酸亜鉛	2万枚	49	含水酸化鉛	1.9万枚
24	ジルコン酸バリウム	2万枚	50	含水酸化パラジウム	1.8万枚
25	スズ酸鉛	1.8万枚	51	含水酸化セリウム	1.8万枚
26	タングステン酸マグネシウム	1.9万枚	52	含水酸化モリブデン	1.9万枚
27	バナジウム酸ストロンチウム	2万枚	53	含水酸化ランタン	1.8万枚
28	クロム酸鉛	1.9万枚	54	含水酸化マグネシウム	2万枚
			55	含水酸化コバルト	1.9万枚

【0242】実施例56～62

実施例2の[親水性層を有する支持体の作成例]での(組成物1A)のポリビニルアルコール(クラレ(株)製、PVA-117)及び(組成物1B)のテトラエトキシシランを、下記表2に記載の各有機ポリマー及びシラン化合物にそれぞれ変更した以外は、実施例と同様にして平版印刷原版を作成した。得られた原版について実施例

\* 機上現像性を示し、非画像部に地汚れがなく、細線・細文字の欠落及びべた部のムラのない良好な印刷物が18000枚以上得られた。

【0241】

【表1】

30 2と同様にして露光、印刷した。その結果、実施例2と同様に良好な機上現像性を示し、非画像部に地汚れがなく、細線・細文字の欠落及びべた部のムラのない良好な印刷物が20000枚以上得られた。

【0243】

【表2】

表-2

実施例	有機ポリマー	シラン化合物
56	ポリビニルピロリドン	トリエトキシシラン (20wt%) テトラメトキシシラン (80wt%)
57	プロピレンオキシド変性でん粉 PENON-IV-2 (日澁化学(株)製)	テトラ(2-メトキシエトキシ)チタン (5wt%) テトラブトキシシラン (95wt%)
58	ヒドロキシプロピル変性でん粉 PENON-LD1(日澁化学(株)製)	オクタトリメトキシシラン (1wt%) テトラプロポキシシラン (99wt%)
59	N-メチロールアクリルアミド/ メチルアクリレート(85/15) 重量比共重合体	3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン (5wt%) テトラエトキシシラン (95wt%)
60	ポリエチレングリコール 20000 (和光純薬(株)製)	メチルトリメトキシシラン (2wt%) テトラエトキシシラン (98wt%)
61	ポリビニルアルコール PVA 405 (クラレ(株)製)	2-カルボキシエチルトリメトキシシラン (5wt%) テトラエトキシシラン (95wt%)
62	$\left( \text{N}-\underset{\text{COCH}_3}{\text{CH}_2}-\text{CH}_2 \right)_{90} \left( \text{N}-\underset{\text{H}}{\text{CH}_2}-\text{CH}_2 \right)_{10}$ (重量比)	テトラエトキシシラン (90wt%) メスルホプロピルトリメトキシシラン (10wt%)

## 【0244】比較例1

親水性層を有する支持体の作製例の親水性層用分散組成物の作製を下記のように代えた。それ以外は実施例1と同様に、比較用の平版印刷用原版を作製した。親水性層表面のベック平滑度は10000(秒/10m1)、水との接触角は5度以下であった。

【0245】(親水性層用分散組成物の作製) 下記の組成物2Aを、ペイントシェーカー(東洋精機(株))を用いてガラスビーズと共に室温で5分間分散した後、更に、実施例1に記載の組成物1Bを15g添加し、室温で1分間分散した後、ガラスビーズを濾別して親水性層用分散組成物を得た。

【0246】(組成物2A) ポリビニルアルコール(クラレ(株)製PVA117) 5%水溶液 70gコロ\*30

\*イダルシリカ20%水溶液(日産化学工業(株)製スノーテックスC) 55g

【0247】この平版印刷用原版を実施例1と同様に露光し、印刷を行った。その結果、印刷物の非画像部の汚れは実用上問題のないレベルだったが、刷り出しから、細線や細文字の欠落が発生していることが分かった。

## 【0248】

【発明の効果】本発明によれば、デジタル信号に基づいた走査露光後、処理を行うことなくそのまま印刷機に装着して印刷可能な平版印刷用原版であって、良好な機上現像性を有し、印刷における汚れ難さ及び細かい網点や細線の強度を含んだ耐刷性が改良された平版印刷用原版を提供できる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA12 AB03 AC08 AD01 BH03  
BJ03 CC11 DA36 FA10  
2H096 AA06 BA01 CA03 EA04 EA23  
2H114 AA04 AA22 AA23 AA27 BA01  
BA10 DA41 DA74 EA01 EA03  
EA08 CA01